

전고체 리튬이온전지용 실리콘 및 주석 음극 소재의 연구 동향

이영한^{1,2} · 박철민^{1,2,†}

¹국립금오공과대학교 재료공학부 신소재공학전공, 경상북도 구미시 대학로 61

²국립금오공과대학교 에너지공학융합전공, 경상북도 구미시 대학로 61

(2025년 9월 25일 접수, 2025년 10월 14일 수정, 2025년 10월 15일 채택)

A Review on Recent Progress of Si- and Sn-Based Anodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries

Young-Han Lee^{1,2} and Cheol-Min Park^{1,2,†}

¹Department 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 September 25, 2025; Revised October 14, 2025; Accepted October 15, 2025)

All-solid-state Li-ion batteries (ASSLIBs) have emerged as promising next-generation energy storage systems owing to their superior safety, thermal stability, and potential for high energy density. To realize these advantages, the development of high-capacity and stable anode materials is crucial. Graphite anodes, commonly used in conventional Li-ion batteries (LIBs), exhibit a low theoretical capacity of 372 mAh g⁻¹, limiting the overall energy density of ASSLIBs. In contrast, Li metal anodes offer a much higher capacity (3,860 mAh g⁻¹) but face challenges such as dendrite growth and interfacial instability. Alloy-based anodes, including Si and Sn, have gained attention because of their abundance, high theoretical capacities (3,579 and 994 mAh g⁻¹, respectively), and moderate operating potentials (0.4 V and 0.5 V vs. Li⁺/Li). Nevertheless, their practical application remains difficult due to severe volume fluctuations during lithiation and delithiation, leading to mechanical failure and interfacial contact loss. To overcome these limitations, diverse strategies—such as structural optimization, interfacial engineering, composite design, prelithiation, and compound modification—have been proposed to enhance the stability and performance of Si- and Sn-based anodes. This review summarizes recent progress and improvement strategies, offering insights for the future development and practical implementation of ASSLIB technologies.

Keywords: All-solid-state Li-ion battery, Anode, Si-based anode, Sn-based anode, Nanostructure

1. 서론

전고체 리튬이온전지(All-solid-state Li-ion batteries, ASSLIBs)는 기존 액체 전해질 기반 리튬이온전지에 비해 우수한 안전성, 열적 안정성, 고에너지 밀도 가능성 등 다양한 장점을 지녀 차세대 이차전지로 주목받고 있다 [1-4]. 고체 전해질의 적용은 소형화, 집적화, 긴 수명, 넓은 온도 범위에서의 안정성을 가능하게 하여, 전기차(Electric Vehicles, EV), 대용량 에너지 저장장치(Energy Storage Systems, ESS) 등 다양한 응용 분야에

서 상업적 활용 가능성을 높이고 있다.

전고체 리튬이온전지의 성능을 결정짓는 핵심 요소 중 하나는 고용량이며서 안정적인 음극 소재의 개발이다. 현재 상용화된 흑연 음극은 이론용량(372 mAh g⁻¹)이 낮아 전고체 리튬이온전지의 에너지 밀도를 제한하며, 이를 대체할 수 있는 새로운 음극 소재의 필요성이 대두되고 있다 [5-8]. 한편, 리튬 금속 음극은 매우 높은 이론용량(3,860 mAh g⁻¹)과 낮은 환원전위(-3.04 V vs. SHE)로 인해 이상적인 음극 소재로 간주되었으나, 실제 적용에는 여러 한계가 존재한다. 리튬 금속은 매우 낮은 환원전위로 인해 고체 전해질과의 계면에서 심각한 전기화학적 불안정성을 유발하며, 충·방전 과정 중 리튬 수지상(dendrite)이 성장하여 전기적 단락을 초래

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

이영한: 박사과정, 박철민: 교수

할 수 있다. 또한, 고체 전해질 내 비균일한 리튬 침투와 계면 열화는 장기 사이클링에서 급격한 성능 저하를 야기한다 [9-13].

이러한 한계를 극복하기 위한 대안으로, 실리콘(Si)과 주석(Sn)은 적절한 환원전위(각각 0.4 V, 0.5 V vs. Li^+/Li), 높은 이론용량(Si : 3,579 mAh g^{-1} , Sn : 994 mAh g^{-1}), 풍부한 매장량, 비교적 저렴한 비용 등의 장점을 지녀 유망한 차세대 음극 소재로 주목받고 있다 [14-22]. 특히 고체 전해질과의 전기화학적 적합성이 우수하여 전고체 리튬이온전지 환경에 적합하다.

그러나 실리콘 및 주석 기반 음극은 합금화 및 탈합금화 과정에서 약 260~300%에 이르는 부피 팽창으로 인해 전극 균열, 계면 손실, 계면 저항 증가 등의 문제가 발생한다. 이러한 한계는 전고체 리튬이온전지 환경에서 더욱 주목되며, 계면 불안정성, 이온 전도 저하, 사이클 수명 단축으로 이어질 수 있다 [23-29]. 이러한 문제를 극복하기 위해 최근에는 나노구조 설계, 박막화, 계면 제어, 복합체 제조, 사전 리튬화(pre-lithiation), 화합물 적용 등 다양한 전략이 활발히 연구되고 있다. 이러한 전략들은 음극의 기계적 안정성, 계면 접촉 안정성, 쿨롱 효율 개선, 장기 사이클 수명 향상에 기여할 것으로 기대되며, 전고체 리튬이온전지의 상용화를 앞당기는 핵심 전략으로 주목받고 있다.

본 리뷰 논문에서는 전고체 리튬이온전지용 실리콘 및 주석 기반 음극소재에 대한 최근 연구 동향을 체계적으로 정리하고자 한다. 각 소재의 기본적 특성과 한계를 살펴본 뒤, 구조 설계 전략, 계면 제어 전략, 복합체 개발, 사전 리튬화 및 화합물 적용 등 성능 향상 기술에 대해 구체적으로 논의함으로써 차세대 전고체 리튬이온전지용 고용량 음극소재 개발에 대한 심층적인 통찰을 제공하고자 한다.

2. 전고체 리튬이온전지용 실리콘 및 주석 음극소재(Si and Sn-based anodes for ASSLIBs)

2.1 전고체전지용 실리콘 기반 음극(Si-based anodes for ASSLIBs)

실리콘(Si)은 리튬이온전지용 음극 소재로서 매우 높은 이론용량($3,579 \text{ mAh g}^{-1}$)과 낮은 작동 전압(약 0.4 V vs. Li^+/Li)을 가지고 있어 큰 주목을 받고 있다. 이는 상용화된 흑연 음극(이론용량: 372 mAh g^{-1}) 대비 약 10배에 달하는 용량으로, 전지의 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있는 잠재력을 지닌다. 또한, 실리콘은 친환경적이며 지구상에 풍부하게 존재하는 원소로, 비교적 낮은 비용으로 대량 확보가 가능하다는 장점도 갖고 있다. 이러한 특성 덕분에 실리콘은 액체 전해질 기

반 리튬이온전지는 물론, 최근 주목받고 있는 전고체 리튬이온전지의 고용량 음극소재로 활발히 연구되고 있다. 그러나 전고체 리튬이온전지 환경에서 실리콘 음극소재의 적용에는 여러 도전 과제가 따른다. 실리콘은 합금화(alloying) 및 탈합금화(dealloying) 과정에서 약 300%에 이르는 극심한 부피 팽창을 겪으며, 이는 기계적 파손, 전극 균열, 고체 전해질과의 접촉 손실, 계면 저항 증가로 이어질 수 있다. 이러한 문제들은 충·방전 사이클 동안 급격한 용량 감소, 낮은 쿨롱 효율(coulombic efficiency), 그리고 전지 수명 저하라는 심각한 성능 저하를 초래한다. 특히 전고체 리튬이온전지에서는 고체 전해질과의 계면에서 발생하는 기계적 불안정성이 전극 내 이온 및 전자 전도 경로의 단절로 직결되기 때문에, 실리콘 음극의 실용화를 위해서는 이러한 계면 문제의 해결이 필수적이다. 이러한 한계를 극복하기 위해 최근에는 나노구조 설계, 박막화, 계면 공학, 복합체 제조, 사전 리튬화(pre-lithiation) 등 다양한 접근법이 연구되고 있다. 이러한 전략들을 통해 실리콘 음극의 기계적 안정성, 계면 안정성, 쿨롱 효율 개선 및 장기 사이클 수명 확보가 가능할 것으로 기대되고 있다.

2.1.1 구조 설계 전략(Structural design strategies for Si anodes)

전고체 리튬이온전지에서 실리콘은 높은 이론용량과 낮은 작동 전압 덕분에 차세대 음극 소재로 주목받고 있다. 그러나 약 300%에 달하는 부피 팽창으로 인한 기계적 파손과 계면 불안정성은 전고체 리튬이온전지의 상용화에 큰 걸림돌로 작용한다. 이를 극복하기 위해 최근에는 나노구조화, 박막화, 다공성 설계, 컬럼(Column)형 구조, 단결정 등 다양한 구조 설계 전략이 제안되고 있으며, 특히 음극소재의 제조법과 그에 따른 전기화학적 성능 향상에 집중된 연구가 활발히 진행되고 있다.

Villevieille 연구팀은 실리콘 박막 음극과 산화물계 고체전해질($\text{Li}_{6.45}\text{La}_3\text{Zr}_{1.45}\text{Ta}_{0.55}\text{O}_{12}$, LLZTa)을 이용한 전고체 리튬이온전지의 전기화학적 성능을 보고하였다 [30]. 이 연구에서는 우선 LLZTa 고체전해질 표면에 존재하는 Li_2CO_3 및 LiOH 저항층을 아르곤 플라즈마 에칭 공정을 통해 제거함으로써, 전극-전해질 계면의 접촉 저항을 크게 감소시켰다. 이어서, 약 50 nm 두께의 Si 박막을 스퍼터링 방식으로 LLZTa 표면에 증착하여 음극을 제조하였다(Fig. 1a). 제조된 실리콘 박막 음극 기반 전지는 초기 약 2700 mAh g^{-1} 의 높은 용량을 나타냈으며, 100회 충·방전 후에도 약 1200 mAh g^{-1} 의 높은 용량을 유지하였다(Fig. 1b). 또한 임피던스 분석 결과, 초기 충·방전에서 계면 저항이 빠르게 감소하고 장기 사이클 후에도 저항이 낮게 유지되었으며, 이는 반복적인 합금 반

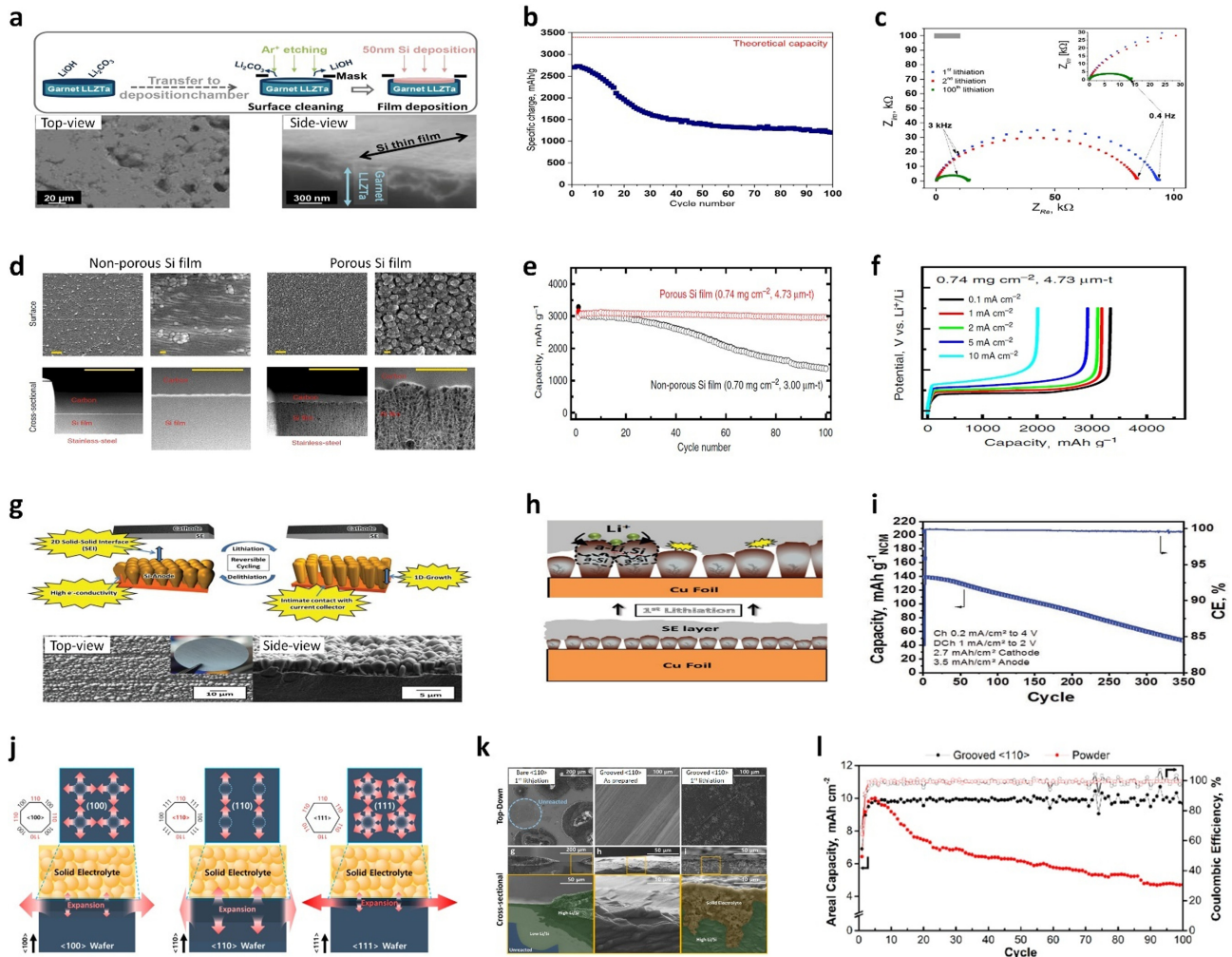


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the 50 nm Si film deposition process and SEM images of the Si/LLZTa interface. (b) Cycling performance at a C/18 rate and (c) impedance spectra after lithiation of the Si film [30]; Copyright 2018, American Chemical Society. (d) Field-emission SEM images of the surface of non-porous and porous Si films (top), and annular dark-field scanning TEM cross-sectional images of non-porous and porous Si films (bottom). (e) Cycling performance comparison between non-porous and porous Si films. (f) Rate capability of porous Si films [31]; Copyright 2018, Springer Nature. (g) Schematic illustration of the columnar-Si (col-Si) anode during cycling (top), and SEM image of col-Si (bottom). (h) Schematic diagram depicting morphological changes in col-Si during the first lithiation. (i) Cycling performance of NCM/SE/col-Si full cell at 25 °C [32]; Copyright 2020, John Wiley and Sons. (j) Schematic illustration of plane and side views showing the major expansion directions along the <110> orientation for each wafer. (k) Surface and cross-sectional SEM images of 1st-lithiated bare <110> wafer, pristine grooved <110> wafer, and 1st-lithiated grooved <110> wafer. (l) Cycling performance of the grooved <110> wafer compared to a powder-based electrode [33]; Copyright 2023, American Chemical Society

응에 따라 전극-전해질 간 접촉이 점차 향상되어 리튬 확산성이 개선된 결과로 해석되었다 (Fig. 1c). 특히 본 연구는 고체전해질 표면의 계면 저항층 제거와 초박막 Si 음극 설계가 전고체 리튬이온전지에서 전극-전해질 간 계면 안정성을 강화하고 장기적인 전기화학 성능을 향상시키는 데 핵심적인 역할을 한다는 점을 강조하였다. Ohta와 Takada 공동연구팀은 스퍼터링 공정에서 헬륨(He) 가스를 혼합하여 약 10–50 nm 크기의 나노기공이 분포된 다공성 비정질 실리콘 박막 음극을 제작하였

다(Fig. 1d) [31]. 이러한 나노다공성 구조는 리튬 삽입 및 탈리 과정에서 발생하는 부피 팽창에 따른 내부 응력을 효과적으로 완화하여, 전극 파괴와 계면 접촉 손실을 방지하는 데 핵심적인 역할을 한다. 연구팀이 제작한 약 4.73 μm 두께의 다공성 비정질 Si 박막 음극은 초기 약 2962 mAh g⁻¹ (2.19 mAh cm⁻²)의 용량을 나타냈으며, 100회 충·방전 사이클 후에도 약 93%의 높은 용량 유지율을 보였다(Fig. 1e). 또한, 10 mA cm⁻² (3C)의 전류밀도에서도 1700 mAh g⁻¹ (1.2 mAh cm⁻²)

의 높은 용량을 나타냈다(Fig. 1f). 이러한 우수한 성능은 기존의 얇은 박막 전략과 달리, 높은 로딩(high loading) 조건에서도 높은 기계적 안정성과 전기화학적 성능을 달성할 수 있음을 입증했다. 본 연구는 전고체 리튬이온전지용 실리콘 음극 설계에서 다공성 구조의 중요성을 부각시켰으며, 나노다공성 비정질 실리콘 박막이 고용량 및 장기 사이클 안정성을 동시에 달성할 수 있는 유망한 설계 전략임을 제시했다. Kaskel 연구팀은 컬럼형(columnar) 실리콘 구조를 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition, PVD)을 이용해 제작하여, 부피 팽창 문제를 1차원(1D) 방향으로 흡수할 수 있는 새로운 음극 설계 전략을 제시했다(Fig. 1g) [32]. 약 10 μm 두께의 컬럼형 실리콘 음극은 수직 방향으로 성장한 기둥들이 각기 독립적으로 팽창 및 수축하는 ‘1D breathing’ 메커니즘을 발휘함으로써, 전극의 전반적인 구조적 안정성을 유지할 수 있었다(Fig. 1h). 제작된 컬럼형 실리콘 음극은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 고체전해질과 NCM811 양극으로 구성된 완전셀(full cell)에서 테스트되었으며, 3.5 mAh cm^{-2} 의 높은 면적 용량, 99.7–99.9%의 높은 쿨롱 효율, 100회 이상 충·방전 후 82%의 용량 유지율이라는 우수한 전기화학적 성능을 기록했다(Fig. 1i). 이러한 구조적 설계 전략은 높은 전극 로딩 조건에서 실리콘 음극의 부피 변화 문제를 극복하고, 전극-전해질 계면의 접촉 저항 및 계면 저항 증가를 최소화함으로써 장기 사이클 안정성을 확보할 수 있음을 입증했다. Lim 연구팀은 단결정 실리콘(single-crystalline Si) 웨이퍼를 이용하여 첨가제 없는(additive-free) 실리콘 음극을 제작했다 [33]. <110> 결정방향을 가진 단결정 Si 웨이퍼는 리튬 확산 경로가 짧고 균일하여, 합금화 및 탈합금화 과정에서 균일한 반응을 유도하고 뛰어난 기계적 안정성을 제공했다(Fig. 1j). 특히, 웨이퍼 표면에 groove(홈) 패턴을 도입함으로써 고체전해질과의 밀착성을 크게 향상시켜, 전극-전해질 계면에서의 접촉 저항 및 저항 증가 문제를 최소화했다(Fig. 1k). 이러한 설계 덕분에 0.5 mA cm^{-2} 의 전류밀도 조건에서 상온 기준 최대 10 mAh cm^{-2} 의 높은 면적 용량을 달성했으며, 100회 충·방전 후에도 안정적으로 유지했다(Fig. 1l). 본 연구는 기존의 파우더 기반 전극 설계에서 벗어나, 대면적 및 높은 전극 로딩조건에서 실리콘 음극을 구현할 수 있는 새로운 방향성을 제시했다.

2.1.2 계면 제어 전략(Interfacial control strategies for Si anodes)

Lee 연구팀은 슬러리 코팅 공정을 통해 제조한 실리콘-폴리아크릴로니트릴(Si-PAN) 음극을 보고했다 [34]. 이 공정에서 폴리아크릴로니트릴(PAN)은 바인더 및 전도성 첨가제 역할을 동시에 수행하며, 70 wt%의 고함

량 실리콘 전극에서 1,500 mAh g^{-1} 이상의 높은 가역 용량을 달성할 수 있도록 했다. 저자들은 라만(Raman) 분석을 통해 실리콘 나노입자 내부의 국소 사면체(tetrahedral) 구조가 충·방전 후에도 유지되며, 이 구조적 안정성이 전극의 높은 가역성을 확보하는 핵심임을 확인했다(Fig. 2a). 또한 NMC811 양극과의 전고체 리튬이온전지에서 상한 전압을 조절하여 실리콘의 리튬 삽입 범위를 제한함으로써, 국소 사면체 구조의 보존을 최적화했다. 그 결과, 4.1 V에서 동작한 NMC811|Si-PAN 전지는 100회 사이클 후 4.2 V 및 4.3 V의 상한 전압을 갖는 전지와 비교하여 더 높은 가역 용량과 우수한 사이클 성능을 달성했다(Fig. 2b). 이 연구는 고체 전해질과 실리콘 간의 계면 접촉 강화뿐만 아니라, 실리콘의 리튬 삽입 반응을 정밀하게 조절하는 전략이 장기 사이클 안정성을 확보하는 데 중요하다는 점을 시사한다. Wong 연구팀은 계면 질소 엔지니어링(interfacial nitrogen engineering)을 적용한 실리콘/MXene 복합 음극을 개발했다 [35]. 열처리 과정에서 폴리아크릴로니트릴(PAN)은 비정질 탄소로 전환되며, 동시에 Si 나노입자 및 MXene 층 사이에 질소 기반 강력한 화학 결합(Si-N, Ti-N)을 형성해 우수한 기계적 접착력과 안정적인 고체전해질 계면을 제공했다(Fig. 2c). 이 음극은 반쪽셀에서 0.2 A g^{-1} , 0.4 A g^{-1} 의 전류밀도에서 각각 2,305 mAh g^{-1} , 1,362 mAh g^{-1} 의 높은 용량을 기록했으며(Fig. 2d), LFP 양극과의 완전셀에서 60회 충·방전 이후에도 거의 용량 저하 없이 안정성을 유지했다(Fig. 2e). 본 연구는 질소 계면 엔지니어링을 통해 실리콘/MXene 전극의 기계적 안정성과 리튬이온 전달 능력을 크게 향상시킬 수 있음을 입증했으며, 이를 통해 실리콘 기반 고에너지·고안전 전고체 리튬이온전지의 가능성을 보여주었다. Zhao와 Wu의 공동연구팀은 금속-유기 골격체(Metal-organic framework, MOF) 기반의 실리콘@MOF 음극을 개발하고, 이를 PEO/garnet 복합 고분자 전해질과 결합하여 전고체 리튬이온전지에 적용했다 [36]. 실리콘 나노입자는 MOF로 유도된 탄소 호스트 내부에 균일하게 내포되어, 반복적인 충·방전 과정에서 발생하는 부피 팽창에도 불구하고 전극의 구조적 무결성을 유지할 수 있었다(Fig. 2f). 전기화학적 성능 측면에서, 이 음극은 반쪽셀에서 0.2 A g^{-1} 의 전류밀도로 50 사이클 후에도 1,442 mAh g^{-1} 의 높은 용량을 유지했으며(Fig. 2g), LFP 양극과의 완전셀에서 0.5C 전류밀도 및 3.5 mg cm^{-2} LFP 로딩 조건으로 500회 충·방전 후에도 73%의 높은 용량 유지율을 달성했다(Fig. 2h). 이러한 성과는 MOF 유래 탄소가 전자 전도성을 강화하고, PEO 기반 복합 전해질과의 계면 접촉을 최적화함으로써 고전류 밀도 및 높

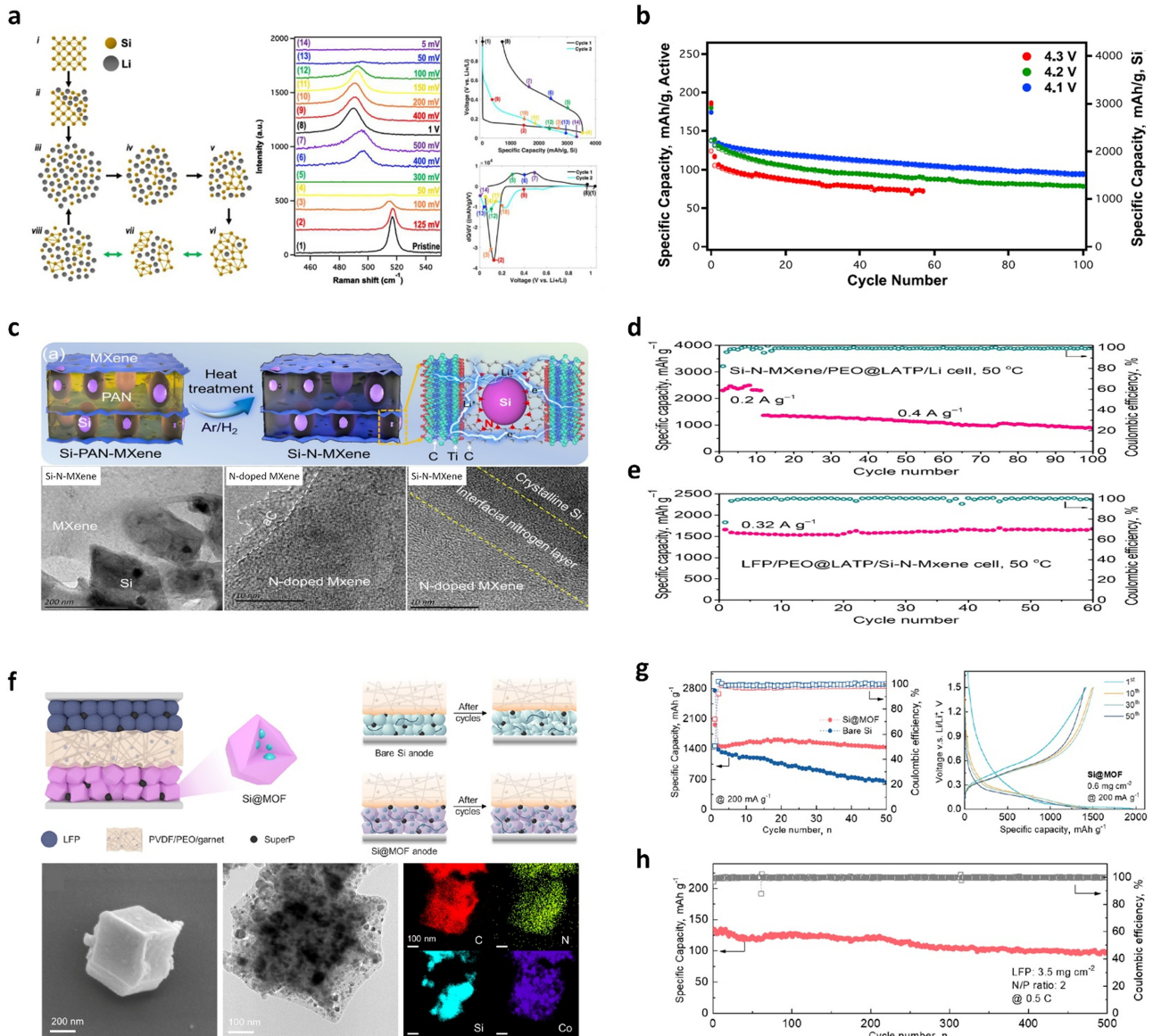


Fig. 2. (a) Schematic illustration of the simplified local bonding structure within Si during lithiation/delithiation (left), and Raman spectrum, voltage profile, and differential capacity plot (DCP) of the Si-PAN anode (right). (b) Cycling performance of full cells using the Si-PAN anode [34]; Copyright 2020, IOP Publishing. (c) Schematic illustration of the synthesis process for the interfacial nitrogen layer between Si and MXene (top), and TEM images (bottom). (d) Cycling performance of the Si-N-MXene anode in a half-cell. (e) Cycling performance of the Si-N-MXene anode-based full cell paired with an LFP cathode [35]; Copyright 2022, Elsevier. (f) Schematic illustration of ASSLIB composed of Si@MOF/LFP (top), and SEM and TEM images of the Si@MOF structure along with corresponding Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping results (bottom). (g) Cycling performance and voltage profiles of the Si@MOF anode. (h) Cycling performance of the Si@MOF-based full cell at 0.5C [36]; Copyright 2022, American Chemical Society

은 전극 로딩 조건에서도 뛰어난 전기화학적 안정성을 확보할 수 있음을 보여주었다.

2.1.3 실리콘 기반 복합체 음극(Si-based composite anodes)

Lee 연구팀은 흑연-실리콘 확산 의존형(diffusion-dependent) 전극을 설계하여, 전고체 리튬이온전지에서

고에너지 밀도와 고출력을 동시에 만족시키는 전략을 제안했다 [37]. 실리콘과 흑연 입자를 혼합함으로써 전극 내에서 리튬 이온의 입자 간 확산(interparticle diffusion)이 원활히 일어나도록 설계했으며, 흑연은 실리콘의 부피 팽창을 완화하고 전자 공급원으로서의 역할을 수행했다(Fig. 3a). 특히, 나노미터급 실리콘(n-Si)은 흑연 사이에 얇게 분포되어, 기존 마이크로미터급 실

리튬(μ -Si)에서 흔히 발생하는 응집(agglomeration)과 이에 따른 확산 저항 문제를 효과적으로 극복했다. 그 결과, 10 wt% n-Si와 4 wt% 바인더를 포함한 전극은 0.1C

에서 2.94 mAh cm^{-2} , 0.5C에서 2.76 mAh cm^{-2} 의 높은 용량을 기록했으며(Fig. 3b), 0.5C의 전류밀도에서 200 사이클 후에도 72.7%의 높은 용량 유지율을 달성했다

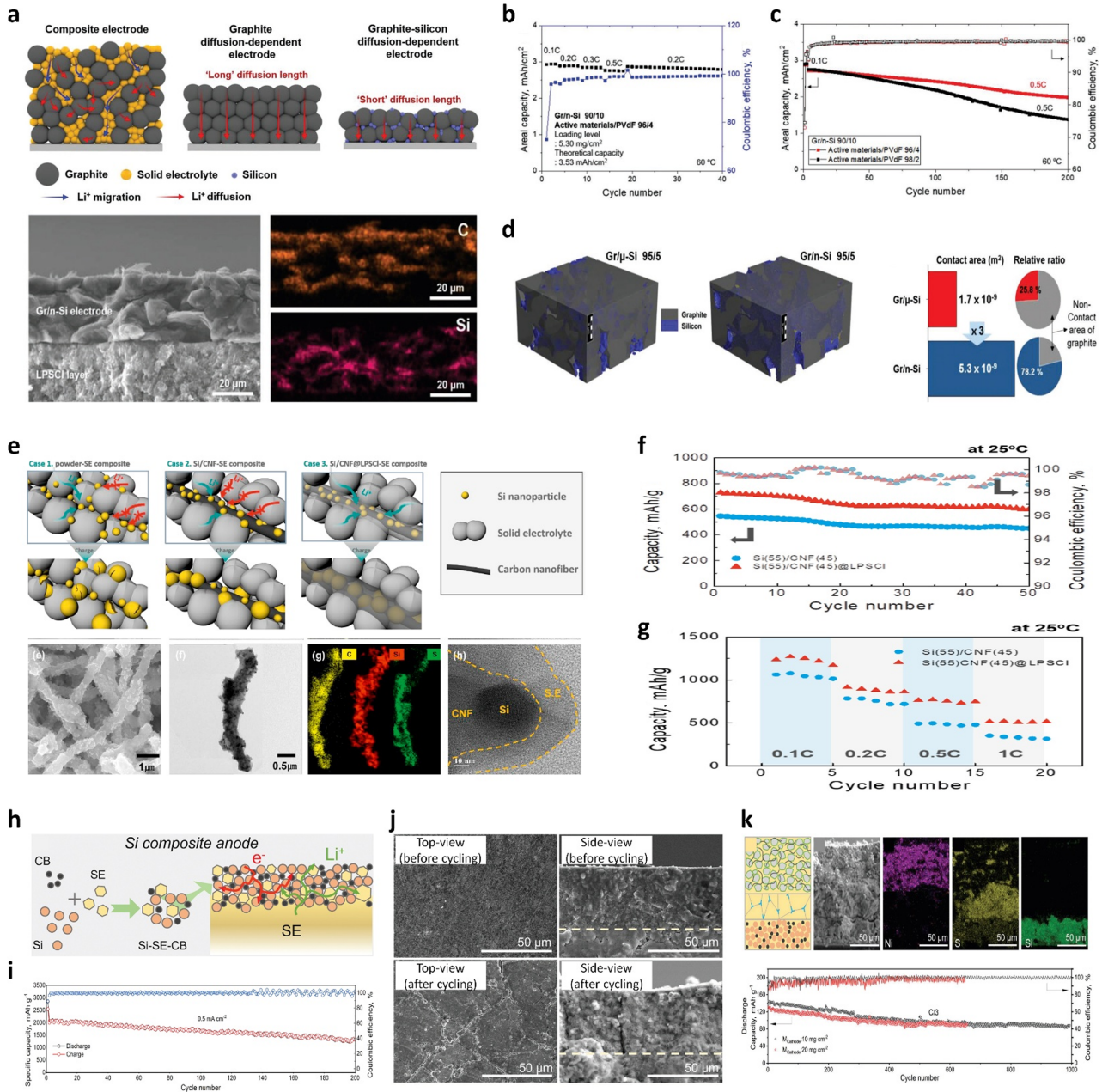


Fig. 3. (a) Schematic illustration of the structure and lithium-ion transport pathways in the composite electrode, graphite diffusion-dependent electrode, and graphite–silicon diffusion-dependent electrode (top), along with a cross-sectional SEM image and corresponding EDS mapping of the Gr/n-Si composite. (b) Rate capability of the Gr/n-Si composite electrode. (c) Cycling performance of the Gr/n-Si composite electrode. (d) Digital twin-based 3D structural models of graphite–silicon electrodes (left), and the change in contact area between silicon and graphite particles during cycling (right) [37]; Copyright 2021, John Wiley and Sons. (e) Schematic illustration of the Si–SE, Si/CNF–SE, and Si/CNF@LPSCI–SE composite structures. (f) Cycling performance of the Si(55)/CNF(45) composite and Si(55)/CNF(45)@LPSCI composite anodes at 0.5C. (g) Rate capability of the Si(55)/CNF(45) composite and Si(55)/CNF(45)@LPSCI composite anodes [38]; Copyright 2021, Elsevier. (h) Schematic illustration of the preparation process for the Si–SE–CB composite. (i) Cycling performance of the Si–SE–CB anode in a half-cell at a current density of 0.5 mA cm^{-2} . (j) Top- and side-view SEM images of the Si composite anodes before and after cycling. (k) Schematic illustration of the full cell configuration (top) and cycling performance of the full cell with cathode mass loadings of 10 and 20 mg cm^{-2} (bottom) [39]; Copyright 2022, John Wiley and Sons

(Fig. 3c). 저자들은 디지털 트윈 3D 시뮬레이션과 GITT 분석을 통해, n-Si가 μ -Si에 비해 약 200% 증가된 흑연 접촉 면적을 제공함으로써, 리튬 이온의 확산 경로를 크게 확장하고 전극 전체에서 원활한 이온 이동을 촉진함을 규명했다(Fig. 3d). Song과 Paik의 공동연구팀은 전기방사(electrospinning) 공정을 통해 실리콘 나노입자가 내장된 탄소 나노섬유(Si/CNF) 복합체를 제작하고, 이를 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, LPSCI)로 코팅하여 전고체 리튬이온전지용 음극 소재로 적용했다(Fig. 3e) [38]. Si/CNF@LPSCI 복합체에서 CNF는 우수한 기계적 강도를 바탕으로 Si의 극심한 부피 팽창을 완화하고, LPSCI 코팅층은 활물질과 고체전해질 간의 계면 접촉을 개선하여 전자 및 이온 전달 경로를 최적화했다. 제조된 Si(55)/CNF(45)@LPSCI 복합체는 700°C에서 열처리되었으며, Si/CNF와 LPSCI의 최적 혼합비(2:1)로 설계되었다. 이 복합체는 상온에서 0.5C 전류밀도로 728 mAh g⁻¹의 초기 가역용량을 나타냈고, 50사이클 후 83.4%의 높은 용량 유지율을 기록했다. 또한, 0.1, 0.2, 0.5, 1C 전류밀도에서 각각 1229, 881, 754, 466 mAh g⁻¹의 우수한 속도 성능(rate capability)을 달성했다. 본 연구는 고체전해질과 Si 음극 간의 계면 최적화가 전고체 리튬이온전지의 장기 성능 향상에 핵심적임을 강조했다. Zhu 연구팀은 나노 실리콘(nano-Si), 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$), 그리고 탄소 도전재(carbon black, CB)로 구성된 복합체 음극을 볼밀링(ball-milling) 방식으로 제조하여, 전고체 리튬이온전지에서의 실용 가능성을 평가했다(Fig. 3h) [39]. 이 복합체 음극은 반쪽셀에서 0.1 mA cm⁻² 전류밀도에서 각각 2,773 mAh g⁻¹ 및 2,373 mAh g⁻¹의 높은 초기 용량과 85.6%의 높은 초기 효율을 달성했으며, 0.5 mA cm⁻²에서 200사이클 후에도 1,345 mAh g⁻¹의 높은 용량을 유지했다(Fig. 3i). 제조된 복합체는 실리콘, 고체전해질, 탄소 도전재가 균일하게 혼합되어 전자 및 이온 전달 경로가 최적화되었으며, 높은 임계 전류 밀도와 장기 사이클 안정성을 확보할 수 있었다. 전극의 사이클 전 표면 이미지는 균일하고 평탄하며, 균열이나 빈 공간이 관찰되지 않았고, 단면 이미지에서도 전극과 고체전해질 층 사이에 우수한 접촉이 확인됐다. 사이클 후에는 표면에서 그물 모양의 균열이 관찰되었지만, 전극 전체가 구조적 완전성을 유지했고, 단면에서는 수직 방향의 균열은 있었으나 층간 분리 없이 치밀하고 균일한 형태가 유지되었다(Fig. 3j). 이러한 현상은 충·방전 중 실리콘의 비정질화(amorphization)로 인한 전극 형태 변화에 기인한다. 양극으로 Li_2SiO_x 코팅된 단결정 NCM811(Li_2SiO_x @S-NMC)을 적용하여 고체전해질과의 계면 안정성을 강화했으며, 10 mg cm⁻²의 양극 로딩조건에서 1000사이클

후에도 62.9%의 용량 유지율을 달성했다(Fig. 3k). Park 연구팀은 간단한 분산 및 소결 공정을 통해 마이크로미터 크기의 실리콘 입자(μ Si) 표면에 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI)과 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)를 동시에 코팅한 μ Si/SWCNT/LPSCI 복합체를 제조하였다(Fig. 4a) [40]. 이 과정에서 μ Si 입자 표면에는 약 20 nm 두께의 LPSCI 층이 형성되고, SWCNT가 복합체 내부에 구속(confinement)되어 전자-이온 전도 네트워크를 동시에 확보하였다(Fig. 4b). 그 결과, 복합체의 전기 전도도와 이온 전도도는 각각 순수 Si 대비 약 47배 및 1000배 향상되었으며, 이러한 구조적 특성은 충·방전 과정에서 계면 분해 반응을 억제하고, 장기 사이클 동안 안정적인 계면 접촉을 유지하는 데 기여하였다. 반쪽셀 평가에서 해당 복합체 음극은 2974 mAh g⁻¹의 초기 충전 용량과 85% 이상의 초기 쿨롱 효율을 달성하였으며, 400사이클 후에도 54%의 용량을 유지하였다(Fig. 4c). 또한 NCM811 양극과 조합된 완전셀(μ Si/SWCNT/LPSCI|NCM811)에서는 4.18 mAh cm⁻²의 초기 면적 용량, 50사이클 후 80%의 용량 유지율, 그리고 99.6% 이상의 평균 쿨롱 효율을 기록하며 우수한 전지 성능을 입증하였다(Fig. 4d). 본 연구는 비교적 단순한 공정을 통해 Si 음극의 고질적인 한계인 낮은 전도도, 심각한 부피 변화, 그리고 계면 불안정을 동시에 극복할 수 있는 효과적인 전략을 제시하였다. Liu 연구팀은 리튬-실리콘 합금($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$)과 나노 실리콘(nSi)으로 구성된 복합 음극을 개발하여, 황화물계 전고체 리튬이온전지의 성능을 대폭 향상시키는 전략을 제안했다 [41]. nSi는 높은 이론용량(3579 mAh g⁻¹)으로 주목받지만, 충·방전 중 발생하는 급격한 부피 팽창으로 인한 용량 감소 및 전극 단락 문제가 상용화를 저해해왔다. 이를 극복하기 위해, 연구팀은 추가적인 리튬 이온 제공원 역할과 낮은 영률(Young's modulus)을 통한 기계적 완충재 역할을 동시에 수행하는 이중기능(dual-function)의 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 개질 nSi 음극 시트를 설계했다(Fig. 4e). 이 음극은 얇은(50 μ m) 황화물계 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) 및 NCM811 양극과 결합되어, 0.5C에서 100사이클 후 96.16%, 400사이클 후 70.03%의 높은 용량 유지율 및 1.78 mAh cm⁻²의 면적 용량을 달성했다(Fig. 4f). 또한, 28.32 mg cm⁻²의 높은 양극 로딩 및 0.48 mA cm⁻²의 전류밀도에서 303.9 Wh kg⁻¹의 높은 에너지 밀도를 기록했다(Fig. 4g). 전기화학 임피던스 및 완화 시간 분포(DRT) 분석을 통해 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 개질 음극은 기존 nSi 음극에 비해 낮은 계면 저항과 더 안정적인 고체전해질 계면층(SEI)을 형성함이 밝혀졌고, 주사전자현미경(SEM) 분석에서도 충·방전 후 전극 균열 발생이 최소화되어 우수한 구조적 안정성이 확인되었다(Fig. 4h). 본 연구는 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 개질 nSi 음극이 고에너지 밀도, 장수명, 고안

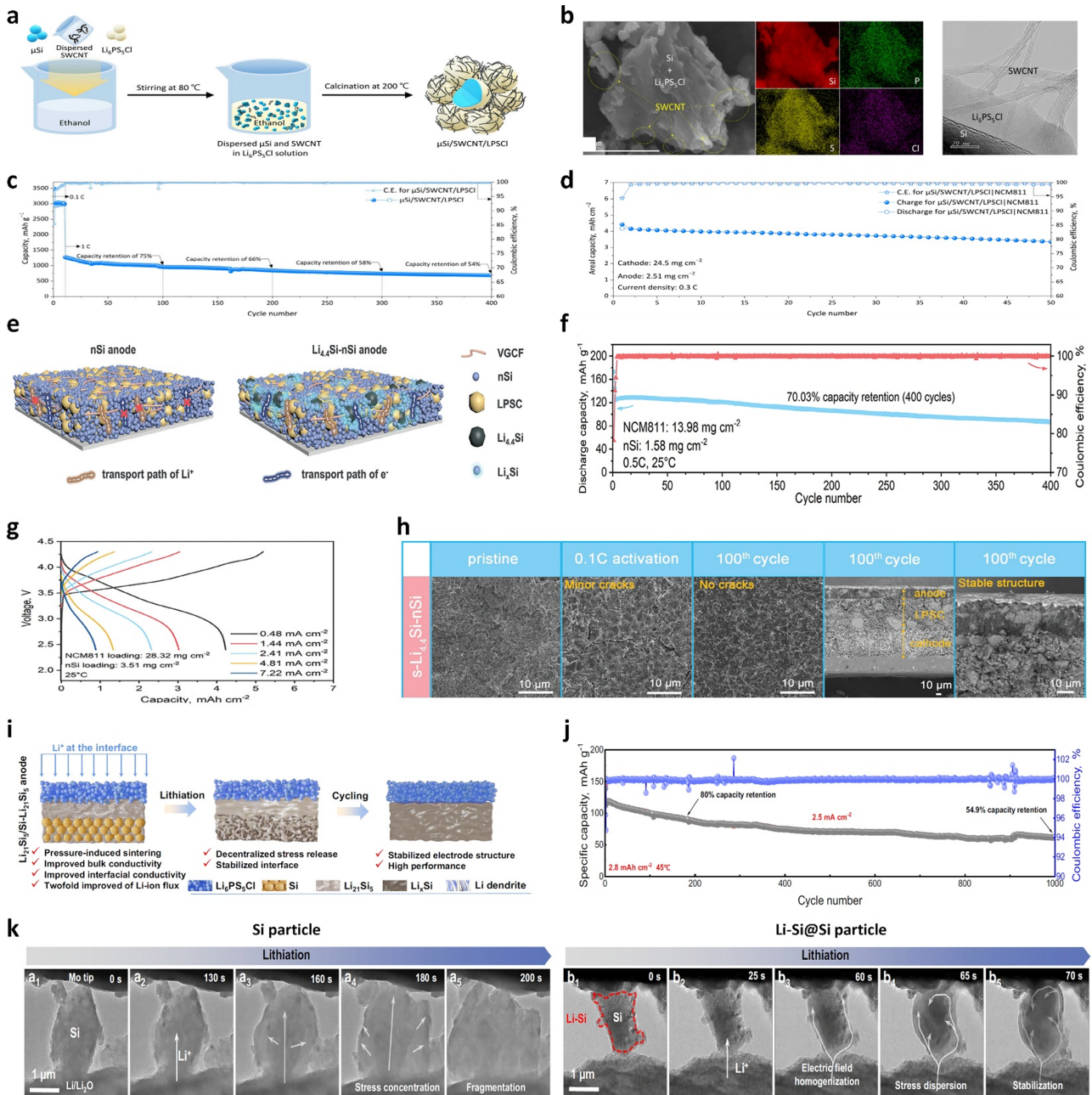


Fig. 4. (a) Schematic illustration of the preparation process for the $\mu\text{Si}/\text{SWCNT}/\text{LPSCI}$ composite. (b) SEM image with the corresponding EDS maps and HRTEM image. (c) Cycling performance of the $\mu\text{Si}/\text{SWCNT}/\text{LPSCI}$ anode at 1 C (3000 mA g^{-1}). (d) Cycling performance of the $\mu\text{Si}/\text{SWCNT}/\text{LPSCI}/\text{NCM811}$ full cell with an NCM811 loading of 24.5 mg cm^{-2} [40]; Copyright 2025, American Chemical Society. (e) Schematic illustration of the nSi and $\text{Li}_{4.4}\text{Si-nSi}$ anodes. (f) Cycling performance of the s- $\text{Li}_{4.4}\text{Si-nSi}/\text{NCM811}$ full cell with an NCM811 loading of 13.98 mg cm^{-2} . (g) Voltage profiles of the s- $\text{Li}_{4.4}\text{Si-nSi}/\text{NCM811}$ full cell at different current densities with an NCM811 loading of 28.32 mg cm^{-2} . (h) SEM images of the s- $\text{Li}_{4.4}\text{Si-nSi}$ anode in the pristine state, after 0.1C activation, and after the 100th cycle [41]; Copyright 2024, John Wiley and Sons. (i) Schematic illustration of the anode|SSE structure for the $\text{Li}_2\text{Si}_2/\text{Si-Li}_2\text{Si}_2$ anode. (j) Cycling performance of the $\text{Li}_2\text{Si}_2/\text{Si-Li}_2\text{Si}_2/\text{LCO}$ full cell (N/P ratio = 6.7). (k) TEM images showing a Si particle (left) and a Li-Si@Si particle (right) during lithiation [42]; Copyright 2025, Springer Nature

전성을 갖춘 전고체 리튬이온전지 상용화를 위한 유망한 설계 전략임을 입증했다. Chen, Wang, Han의 공동 연구팀은 외부 압력 없이 작동 가능한 전고체 리튬이온

전지용 이중층 실리콘 음극($\text{Li}_2\text{Si}_2/\text{Si-Li}_2\text{Si}_2$)을 개발했다 [42]. 기존 실리콘 음극은 충-방전 과정에서 최대 300%의 부피 팽창이 발생해 전극 구조 불안정성을 초

래하며, 이를 억제하기 위해 보통 300 MPa 이상의 높은 외부 압력이 필요했다. 이에 연구팀은 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 합금을 이용한 냉간 압축 소결(cold-pressed sintering) 공정을 통해, 상층은 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ (혼합 이온/전자 전도층), 하층은 $\text{Si-Li}_{21}\text{Si}_5$ (3D 연속 전도 네트워크)로 구성된 이중층 음극을 설계했다(Fig. 4i). 이 설계는 음극-고체전해질 계면에서 균일한 전기장을 제공해 리튬 이온 플럭스(flux)를 2배 이상 향상시키며, 외부 압력 없이도 안정적인 전극 구조를 유지할 수 있음을 입증했다. 제조된 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5/\text{Si-Li}_{21}\text{Si}_5$ 음극은 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}/\text{Li}_3\text{InCl}_6$), LCO 양극과 조합하여, 20 mg cm^{-2} 양극 로딩 및 45°C 조건에서

138.9 mAh g^{-1} 의 초기 용량을 달성했고, 1000회 충·방전 후에도 54.9%의 용량 유지율을 기록하며 뛰어난 장기 안정성을 입증했다(Fig. 4j). In-situ TEM 분석에서는 Li-Si@Si 구조가 표면에 Li-Si 합금층을 형성해 균일한 리튬 이온 확산 및 스트레스 분산 효과를 제공하며, 순수 Si 음극에서 흔히 발생하는 입자 균열 및 단락(short circuit) 현상을 효과적으로 방지함을 확인했다(Fig. 4k). 본 연구는 외부 압력의존성 문제를 해결하면서, 전고체 리튬이온전지 상용화를 위한 새로운 설계 전략을 제시했다는 점에서 큰 의의를 가진다.

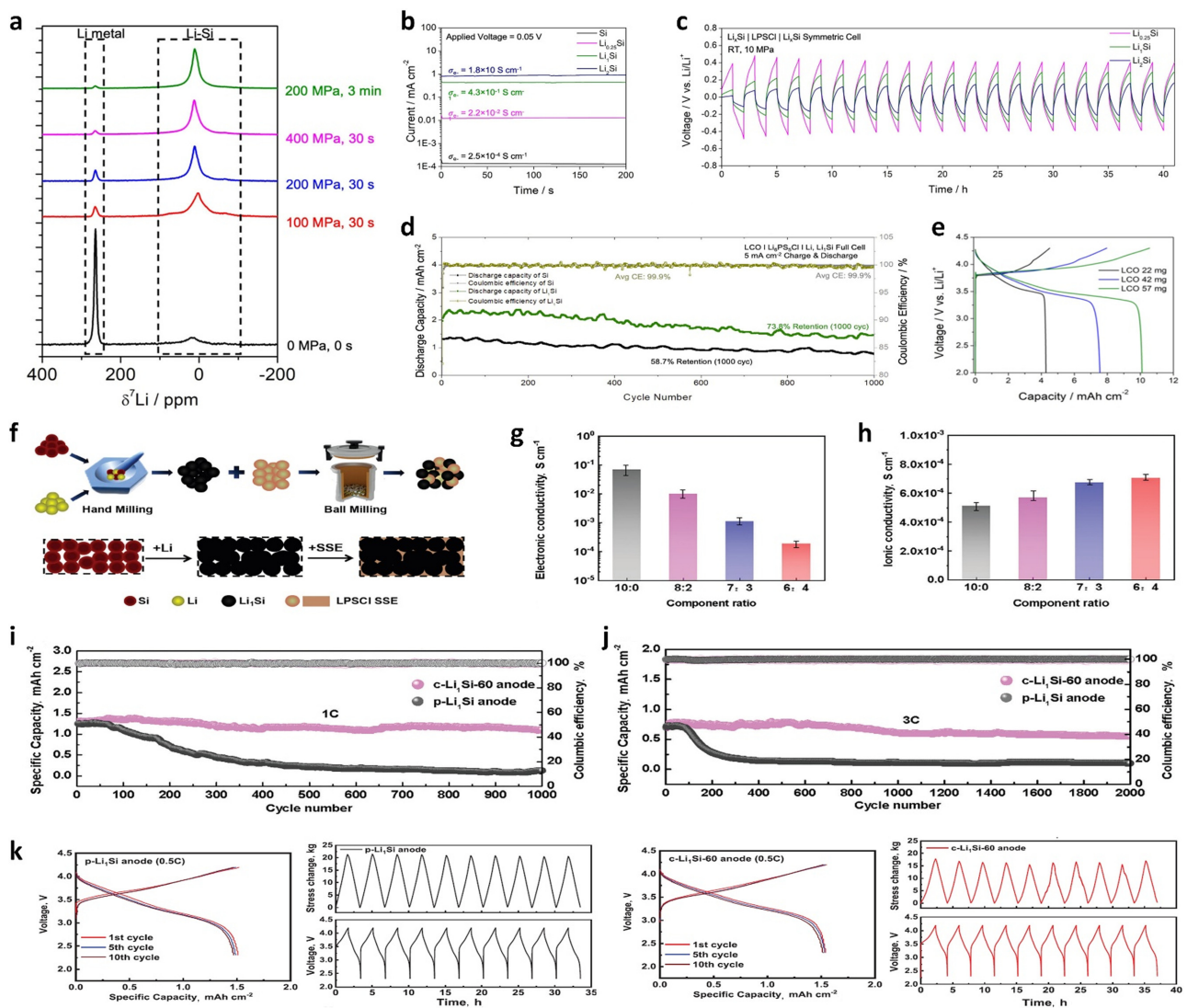


Fig. 5. (a) ^7Li NMR spectra of $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ synthesized under different pressures and durations. (b) Electronic conductivity of Si and $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$. (c) Plating and stripping performance of $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ (x = 0.25, 1, and 2) over 20 cycles at 0.2 mA cm^{-2} . (d) Cycling performance of Si and $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ cells at 5 mA cm^{-2} . (e) Voltage profiles of $\text{Li}_{12}\text{Si}_5/\text{LCO}$ full cell with different cathode loadings [43]; Copyright 2024, Springer Nature. (f) Schematic illustration of the preparation process for the c- $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ anode. (g) Electronic conductivity and (h) ionic conductivity of the composite anode as a function of component ratio. Cycling performance of p- $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ and c- $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ -60/NCM811 full cells at (i) 1C and (j) 3C. (k) Voltage profiles with the corresponding stress change of the p- $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ (left) and c- $\text{Li}_{12}\text{Si}_5$ -60/NCM811 full cells (right) [44]; Copyright 2025, John Wiley and Sons

2.1.4 사전 리튬화 실리콘 음극(Prelithiated Si anodes)

Meng과 Jang의 공동 연구팀은 전고체 리튬이온전지의 낮은 초기 효율 문제를 해결하기 위해 압력 유도 사전 리튬화(pressure-induced prelithiation) 전략을 제안했다 [43]. 기존 실리콘 음극은 초기 충전 과정에서 비가역 용량 손실로 인한 낮은 초기 효율로 인해 에너지 밀도 향상에 한계가 있었으며, 이로 인해 추가적인 공정이나 보완 기술이 요구되었다. 연구팀은 리튬 금속 분말(stabilized lithium metal powder, SLMP)과 실리콘 분말을 혼합한 후, 고압을 가하여 Li-Si 합금(Li_xSi)을 형성하는 사전 리튬화 공정을 개발했다. 이 사전 리튬화된 실리콘은 높은 이온 및 전자 전도성을 가지며, 고체 전해질 없이도 내부로 리튬 이온 확산을 촉진하는 특성을 나타냈다. 공정 조건으로는 200–400 MPa의 압력과 30초 ~ 3분의 가압 시간을 설정하였고, 이를 통해 다양한 리튬 함량($x = 0.25, 1, 2$)을 가진 Li_xSi 합금을 제조했다(Fig. 5a). 실험 결과, 높은 압력과 긴 시간 조건일수록 더 많은 비금속성 Li-Si 합금이 형성되며, 미반응 리튬의 함량은 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 특히 200 MPa, 3분 조건에서 제작된 Li_xSi 시료는 98% 이상의 Li-Si 합금 비율을 달성하며 고도의 합금화가 이루어졌음을 확인했다. 리튬 함량 증가에 따라 Li_xSi의 전기 전도도가 점진적으로 증가하였으며(Fig. 5b), 이러한 전도도 향상 효과는 대칭 셀(symmetric cell) 평가에서도 입증되었다(Fig. 5c). 실험 결과, 리튬 함량이 높아질수록 과전압(overpotential)이 감소하는 경향을 보였으며, 이는 리튬 함량 증가로 인한 전자 전도도 개선에 따른 전극 저항 감소 효과를 보여주었다. 이렇게 제작된 Li_xSi 음극의 전기화학적 성능은 완전셀에서 평가되었다. LCO 양극과 조합된 완전셀에서는 95% 이상의 초기 효율, 5 mA cm⁻²의 전류 밀도에서 1000회 충·방전 후 73.8%의 용량 유지율을 기록했다(Fig. 5d). 또한, 건식 공정된 LCO 양극 필름과의 조합으로 10 mAh cm⁻²의 높은 면적 용량, 236 Wh kg⁻¹ (947 Wh L⁻¹)의 에너지 밀도를 달성하며 우수한 성능을 입증했다(Fig. 5e). 결론적으로 본 연구는 단순한 압력 유도 사전 리튬화 방법을 통해 실리콘 음극의 과도한 부피 팽창과 낮은 초기 효율 문제를 해결할 수 있는 실용적 전략을 제안했다. Yang과 Gong의 공동 연구팀은 전고체 리튬이온전지의 실리콘 음극에서 발생하는 과도한 부피 팽창과 낮은 계면 안정성 문제를 해결하기 위해, 사전 리튬화된 실리콘 복합체 음극(c-Li_xSi)을 개발하였다 [44]. 이 음극은 나노 실리콘과 리튬 금속 분말을 혼합해 Li_xSi 합금을 제조한 후, 이를 황화물계 고체전해질(Li₆PS₅Cl)과 함께 볼밀링(ball-milling)하여 복합체 형태로 제작되었다(Fig. 5f). 제조된 c-Li_xSi-60 (Li₁Si:Li₆PS₅Cl = 60:40 wt%) 음극은 높

은 구조적 밀집성을 보였으며, 전자 전도도와 이온 전도도의 균형을 최적화하여 전극 내부의 전자 및 이온 전달 경로를 동시에 확보했다(Fig. 5g and 5h). 전기화학적 평가 결과, c-Li_xSi-60 음극과 NCM811로 구성된 전고체 리튬이온전지는 1C 전류밀도에서 초기 방전 용량 1.31 mAh cm⁻², 1000회 충·방전 후 84.4%의 용량 유지율을 기록했으며(Fig. 5i), 3C의 고전류밀도에서도 초기 용량 0.7 mAh cm⁻², 2000회 충·방전 후 72.9%의 용량 유지율을 나타냈다(Fig. 5j). 반면, 동일 조건의 순수 Li_xSi(p-Li_xSi) 음극은 급격한 용량 감소 및 구조적 붕괴를 보였다. 또한 in-situ 압력 변화 분석 결과(Fig. 5k), c-Li_xSi-60 음극은 충·방전 과정 중 낮은 압력 변화를 유지하며 우수한 기계적 안정성을 보여주었고, 이는 Li₆PS₅Cl 고체 전해질이 전극 내부의 빈 공간 및 균열 발생을 억제하고 계면 안정성을 크게 향상시킨 결과로 해석되었다. 결론적으로 본 연구는 간단한 사전 리튬화 공정과 고체 전해질 복합체 설계를 결합하여, 실리콘 음극의 부피 팽창, 계면 저항 및 구조 불안정성 문제를 효과적으로 극복하고, 전고체 리튬이온전지에서의 장기적 안정성과 높은 사이클 수명을 달성할 수 있는 전략임을 입증했다.

2.2 전고체전지용 주석 기반 음극(Sn-based anodes for ASSLIBs)

주석(Sn)은 전고체 리튬이온전지용 고용량 음극 소재로 주목받고 있다. 주석은 약 994 mAh g⁻¹의 높은 이론용량을 가지며, 이는 상용화된 흑연 음극(372 mAh g⁻¹)보다 약 2.7배 높은 수치이다. 또한 주석은 지구상에 풍부하게 존재하며, 우수한 전기전도성과 비교적 낮은 작동 전압(약 0.5 V vs. Li⁺/Li)을 보유하여 차세대 고에너지 밀도 전지의 음극 소재로 높은 잠재력을 가지고 있다. 주석의 리튬 저장 메커니즘은 리튬과의 합금화(alloying) 및 탈합금화(dealloying) 과정을 기반으로 한다. 그러나 이 과정에서 약 260% 이상의 극심한 부피 팽창이 발생하며, 이는 입자 분쇄, 전극 내 균열, 계면 접촉 손실, 전자-이온 전도도 저하 등의 문제로 이어질 수 있다. 특히 전고체 리튬이온전지 환경에서는 고체 전해질과의 계면에서 발생하는 기계적 응력과 접촉 저하가 전극의 전기화학적 성능 저하로 직결되며, 이는 충·방전 사이클 수명 단축의 주요 원인 중 하나로 작용한다. 이러한 문제를 극복하기 위해 최근 연구에서는 주석의 부피 변화 완화 및 계면 안정성 향상을 목표로 다양한 전략들이 제안되고 있다. 특히 구조 설계, 복합체 개발, 화합물 제조 등의 다양한 접근법이 연구되고 있으며, 이를 통해 주석 음극의 기계적 강도, 계면 접촉 안정성, 그리고 장기 사이클 수명 향상에 기여할 것으로 기대되고 있다.

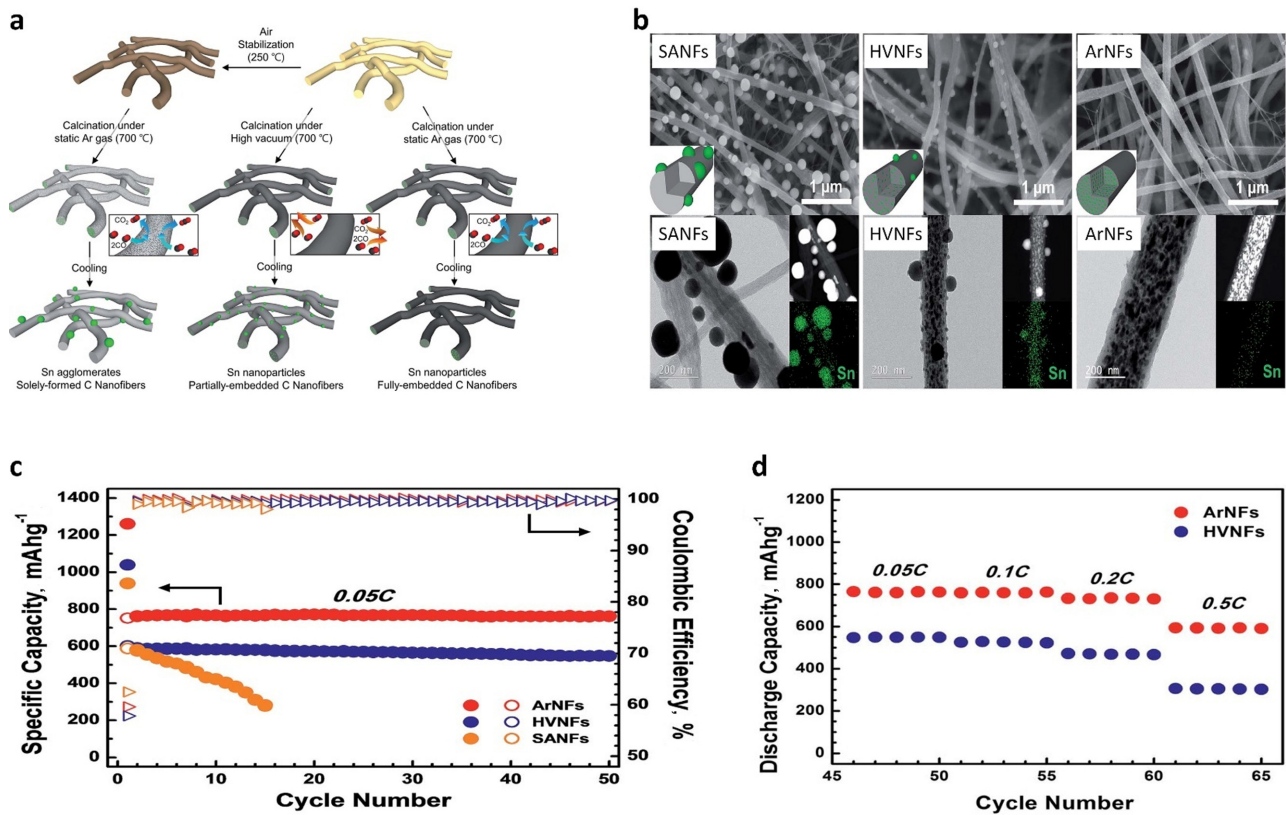


Fig. 6. (a) Schematic illustration of the preparation process for Sn/C nanofibers by controlling the porosity of the carbon nanofibers. (b) FE-SEM and TEM images with HAADF and EDS mapping of Sn/C nanofibers, comparing Sn particle size and distribution under different calcination conditions: SA calcination, HV calcination, and Ar calcination. (c) Cycling performance of Sn/C nanofibers depending on the Sn structures. (d) Rate capability of HVNFs and ArNFs [45]; Copyright 2015, Royal Society of Chemistry

2.2.1 구조 설계 전략(Structural design strategies for Sn anodes)

Joo 연구팀은 전기방사(electrospinning) 공정을 통해 다공성 탄소 나노섬유(CNF) 내부에 주석 나노입자가 균일하게 내장된 1차원(1D) 복합체(Sn/C)를 개발하고, 이를 전고체 리튬이온전지용 음극으로 적용하였다 [45]. 연구팀은 세 가지 서로 다른 열처리 공정(stabilization & Ar calcination, high vacuum calcination, Ar calcination)을 비교하여 다공성 및 주석 입자 분포에 미치는 영향을 분석하였다(Fig. 6a). 특히 아르곤 분위기에서 열처리된 Ar calcination 샘플(ArNFs)은 평균 15 nm 크기의 균일한 주석 나노입자가 탄소 나노섬유 내부에 완전히 내장된 구조를 형성하였으며, 외부 주석 응집체는 관찰되지 않았다. 반면 stabilization & Ar calcination 샘플(SANFs)은 평균 직경 94 nm의 큰 외부 주석 응집체가 형성되었고, high vacuum calcination 샘플(HVNFs)은 내부 주석 나노입자와 외부 응집체가 혼재된 구조를 보였다(Fig. 6b). 이러한 구조적 차이는 전기화학적 성능에 직접적으로 반영되었다. ArNFs 음극은 집전체,

바인더, 도전재 없이도 전고체 리튬이온전지에서 0.05C 전류밀도로 50사이클 후 762 mAh g⁻¹의 용량과 99.5% 이상의 쿨롱 효율을 유지하며 우수한 사이클 안정성을 보였다(Fig. 6c). 반면 HVNFs와 SANFs는 더 낮은 초기 용량과 빠른 용량 저하를 나타냈으며, 특히 SANFs는 15사이클 이후 급격한 용량 감소와 함께 단락(short-circuit) 현상이 발생했다. 추가적으로 ArNFs 음극은 0.5C 전류밀도에서도 592 mAh g⁻¹의 용량을 유지하여 우수한 속도 성능을 입증했다. ArNFs의 뛰어난 성능은 내장된 주석 나노입자가 제공하는 높은 반응 표면적과 균일한 분산 효과에 기인하며, 탄소 나노섬유 매트릭스의 우수한 전기전도성과 스트레스 완화 능력이 충방전 과정 중 발생하는 부피 팽창에 의한 구조적 손상을 효과적으로 억제했기 때문으로 해석된다. 본 연구는 다공성 조절을 통한 주석 나노입자의 크기 및 분포 제어가 전고체 리튬이온전지용 주석 기반 음극의 성능 향상에 핵심적임을 입증했으며, 장기적 구조 안정성과 우수한 전기화학적 성능 확보를 위한 구조 설계 전략을 제시했다.

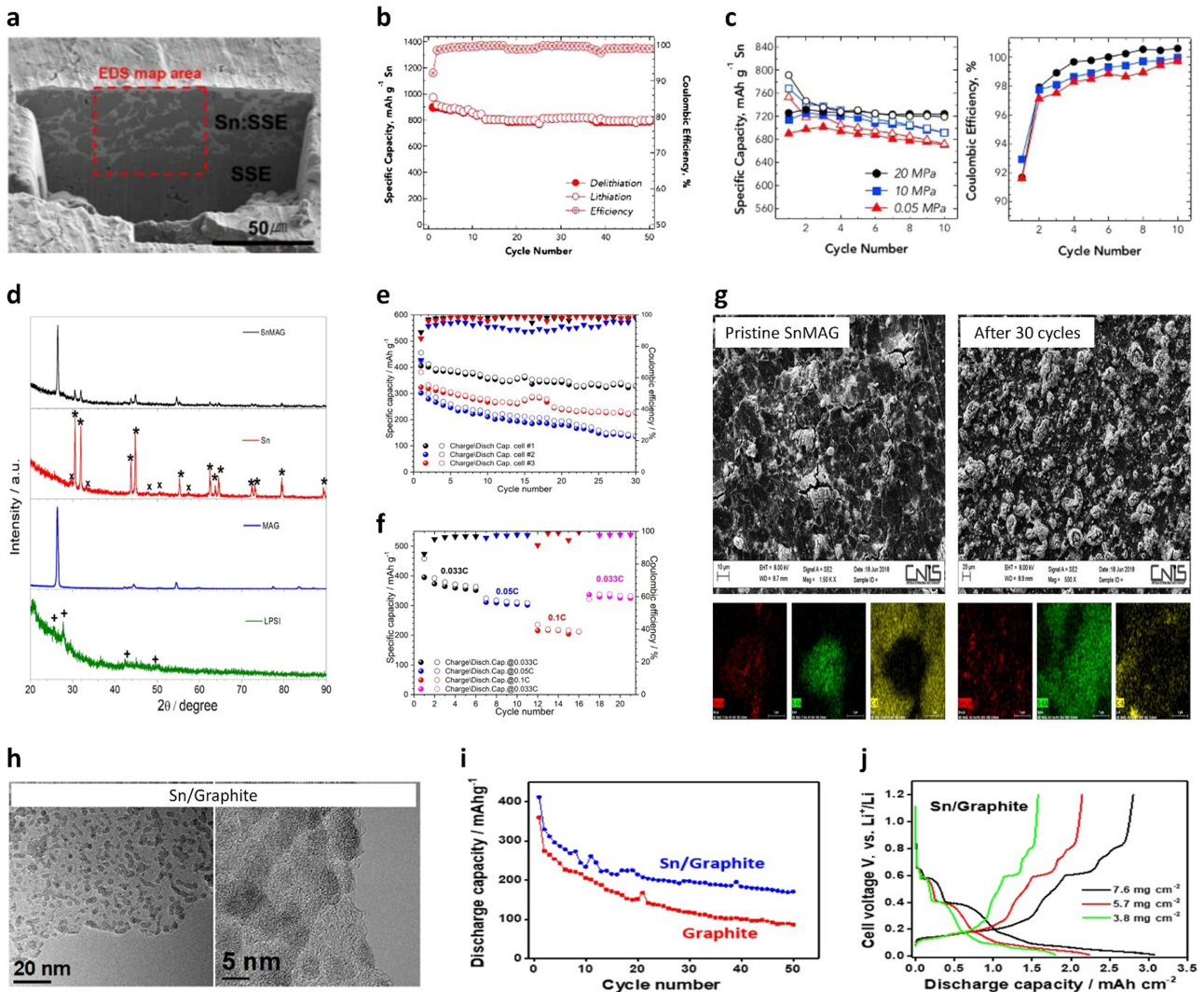


Fig. 7. (a) FIB cross-sectional view of the pressed Sn:SSE composite anode. (b) Cycling performance of the Sn:SSE anode at 60 °C and 100 mA g⁻¹. (c) Specific capacity and corresponding Coulombic efficiencies of the Sn:SSE anode under different external pressures (0.05, 10, and 20 MPa) [46]; Copyright 2015, IOP Publishing. (d) XRD patterns of the SnMAG composite anode. (e) Cycling performance of SnMAG-based half-cells with three different conditions (5-ton pressure and 0.033 C for #1, 5-ton pressure and 0.1 C for #2, and 6.5-ton pressure and 0.1 C for #3). (f) Rate capability of SnMAG-based half-cells. (g) SEM images and EDS mapping of the SnMAG composite anode before and after 30 cycles [47]; Copyright 2021, Elsevier. (h) TEM images of the Sn/Graphite composite at different magnifications. (i) Cycling performance of the Sn/Graphite and graphite anodes at 0.03 mA cm⁻². (j) Voltage profiles of the Sn/Graphite anodes with various loadings (3.8, 5.7, and 7.6 mg cm⁻²) [48]; Copyright 2022, Elsevier

2.2.2 주석 기반 복합체 음극(Sn-based composite anodes)

Lee 연구팀은 전고체 리튬이온전지의 고용량 음극 개발을 위해 전도성 주석과 77.5Li₂S-22.5P₂S₅ 고체전해질로 구성된 상호연결(interpenetrating) 네트워크 구조의 주석 기반 복합체 음극을 설계하였다 [46]. 연구팀은 평균 입자 크기 100 nm의 주석 나노분말과 고체전해질을 7:3 중량비로 혼합한 후, 고압(375 MPa)으로 압축 성형하여 전극(Sn:SSE)을 제조하였다. 제조된 Sn:SSE 복합체 음극은 주석 입자와 고체전해질 입자가 3차원적으로 긴밀

하게 접촉된 네트워크 구조를 형성하였으며, 이를 통해 별도의 전도성 첨가제 없이도 전극 내 전자 및 이온 전달 경로를 동시에 확보할 수 있었다(Fig. 7a). 이 네트워크 구조는 전고체 전지에서 일반적으로 요구되는 높은 외부 압력 없이도 안정적인 성능을 제공하였으며, 상온에 가까운 낮은 압력(0.05 MPa) 조건에서도 우수한 전기화학적 특성을 유지할 수 있음을 증명했다. 전기화학적 평가 결과, Sn:SSE 음극은 초기 충·방전 사이클에서 주석 질량 기준 912 mAh g⁻¹의 가역 용량과 92%의 초기 효율을 기록했으며, 50회 충·방전 후에도 800 mAh g⁻¹

이상의 용량과 99.2%의 높은 쿨롱 효율을 유지하였다 (Fig. 7b). 다양한 외부 압력(0.05, 10, 20 MPa) 조건에서의 평가에서도, 낮은 압력일수록 초기 용량은 소폭 감소했으나 모든 조건에서 10사이클 이내에 99% 이상의 쿨롱 효율로 안정화되었다(Fig. 7c). 이 연구는 주석과 고체전해질의 네트워크 구조 설계를 통해 별도의 전도성 첨가제나 고압 장치 없이도 장기적 안정성을 확보할 수 있음을 입증했다. Navarra 연구팀은 전고체 리튬이온전지를 위한 주석-탄소(Sn/C) 복합체 음극을 개발하여, 간단한 제조 공정과 안정적인 전기화학적 성능을 동시에 확보하는 전략을 제시하였다 [47]. 연구팀은 주석 나노분말, 흑연(MAG), 탄소나노섬유(CNF), 고체전해질(LiI-Li₃PS₄, LPSI)를 단순 수동 혼합(manual grinding) 방식으로 혼합하여 Sn/C 복합체 음극을 제조하였다. Sn:MAG의 비율은 20:80 wt%로 설정되었으며, 최종 복합체 조성은 SnMAG:LPSI:CNF = 60:35:5 wt%로 구성되었다. 제조된 Sn/C 복합체 음극은 주석과 MAG가 LPSI 고체전해질과 긴밀히 결합된 구조를 형성하여, 별도의 전도성 첨가제 없이도 전자 및 이온 전달 경로를 효과적으로 확보하였다. X선 회절 분석 결과, 합성 과정 중 주석과 MAG의 결정 구조에는 변화가 없었으며, LPSI는 비정질 상태로 존재함이 확인되었다(Fig. 7d). 전기화학적 평가 결과, Sn/C 복합체 음극은 0.033C 전류밀도에서 초기 방전 용량 400 mAh g⁻¹과 98%의 초기 쿨롱 효율을 나타냈으며, 30회 충·방전 후에도 320 mAh g⁻¹ 이상의 용량을 유지하였다(Fig. 7e). 또한 0.05C와 0.1C의 전류밀도에서도 각각 300 mAh g⁻¹, 215 mAh g⁻¹의 용량을 달성하였다(Fig. 7f). 주사전자현미경(SEM) 및 에너지분산분광분석(EDS) 결과, 충·방전 전후에도 SnMAG 복합체는 구조적 완전성을 유지하였으며, 미세한 표면 거칠기 증가 외에 균열이나 층간 분리 현상은 관찰되지 않았다(Fig. 7g). 연구팀은 이러한 구조적 안정성과 성능 향상이 MAG가 주석 입자 주변에서 완충 공간(buffer space)으로 작용하여 부피 팽창을 억제하고, 고체전해질과의 접촉을 유지한 결과임을 밝혔다. Adelhelm과 Palaniselvam의 공동 연구팀은 전고체 리튬이온전지를 위한 고용량 음극 소재로 주석-흑연(Sn/Graphite) 복합체를 개발하였다 [48]. 본 연구에서는 900 °C 아르곤(Ar) 분위기에서 SnCl₂와 흑연을 열처리(annealing)하여 평균 입자 크기 3~10 nm의 나노 크기 주석 결정이 흑연 매트릭스 내 균일하게 분산된 Sn/Graphite 복합체를 합성하였다(Fig. 7h). 제조된 Sn/Graphite 복합체는 Li₃PS₄ 고체전해질과 65 wt% 비율로 혼합하여 전극을 구성하였으며, 추가적으로 5 wt%의 탄소나노섬유(CNF)를 도전체로 첨가하였다. 전기화학적 평가 결과, Sn/Graphite 복합체는 0.1 mA cm⁻²의 전류밀도에서 2번째 사이클에

330 mAh g⁻¹의 용량을 기록하였고, 50회 충·방전 후 67%의 용량 유지율을 나타냈다(Fig. 7i). 또한 연구팀은 전극의 로딩을 3.8~7.6 mg cm⁻² 범위로 조절하여 전기화학 성능에 미치는 영향을 평가하였다(Fig. 7j). 특히, Sn/Graphite 복합 음극은 7.6 mg cm⁻²의 높은 로딩 조건에서도 상업적으로 적합한 3.1 mAh cm⁻²의 높은 면적 용량을 달성하였다. 본 연구는 나노 크기 주석 결정이 흑연 매트릭스 내에 균일하게 분산된 구조가 충·방전 과정 중 부피 팽창 및 전극 붕괴를 억제하고, 고체전해질과의 접촉을 유지하여 우수한 전기화학적 성능과 장기적 안정성을 동시에 확보할 수 있음을 입증하였다.

2.2.3 주석 기반 화합물 음극(Sn-based compound anodes)

Park 연구팀은 전고체 리튬이온전지의 성능 저하의 주요 원인인 주석 음극의 심각한 부피 팽창과 입자 응집 현상(Fig. 8a)을 해결하기 위해 주석 기반 화합물 음극 소재로 FeSn₂를 제안했다 [49]. 연구팀은 철과 주석 분말을 간단한 열처리 공정으로 합성하여 FeSn₂를 제작하고, 이를 Li₆PS₅Cl 고체전해질과 VGCF와 혼합하여 음극을 구성했다. 전기화학적 평가 결과, FeSn₂ 음극은 상온과 50 °C 조건에서 각각 703 mAh g⁻¹, 761.3 mAh g⁻¹의 초기 가역 용량을 보였으며, 200회 충·방전 후에도 상온에서 98.2%, 50 °C에서 87.5%의 높은 용량 유지율을 나타냈다(Fig. 8b). 주사전자현미경을 통한 구조 분석 결과, FeSn₂ 음극은 장기간 사이클 후에도 균열(crack)이나 공극(void) 없이 균일한 밀집화(densification)와 안정적 구조를 유지하는 것으로 확인되었으며, 100사이클 후 전극 두께는 초기 대비 10% 이내로 증가하여 우수한 구조적 안정성을 입증했다(Fig. 8c). Ex-situ XRD 및 EXAFS 분석 결과, FeSn₂ 음극은 충전 시 철(Fe)과 Li-Sn 상으로 전환(conversion) 반응이 일어나고, 방전 시 FeSn₂로 재결합(recombination)되는 가역적 반응 메커니즘을 보였다(Fig. 8d). 이 전환-재결합 메커니즘은 충전 과정에서 생성된 철이 작고 균일하게 분산된 상태로 존재하여, 전기화학적 사이클링 과정 중 결정립 크기 감소(size reduction)를 유도하고, 5 nm 이하의 미세 크기를 유지하면서 응집 없이 안정적으로 분산되도록 하여 전극의 구조적 균일성을 달성했다(Fig. 8e). 또한, 나노인덴터를 활용한 기계적 특성 분석에서 FeSn₂는 적절한 연성-취성 특성과 높은 소성 변형 에너지(W_p: 134.3 × 10⁻¹⁰ J)를 나타내어 쉽게 변형되거나 파괴되지 않으며, 높은 탄성 변형 에너지(W_e: 53.7 × 10⁻¹⁰ J)는 반응 중 형성된 공극을 메워 전극의 조밀화를 촉진하는 것으로 나타났다(Fig. 8f). 이는 충·방전 시 큰 입자 응집과 균열이 발생하는 일반적인 주석 음극과 뚜렷한 차이를 보였다. 저

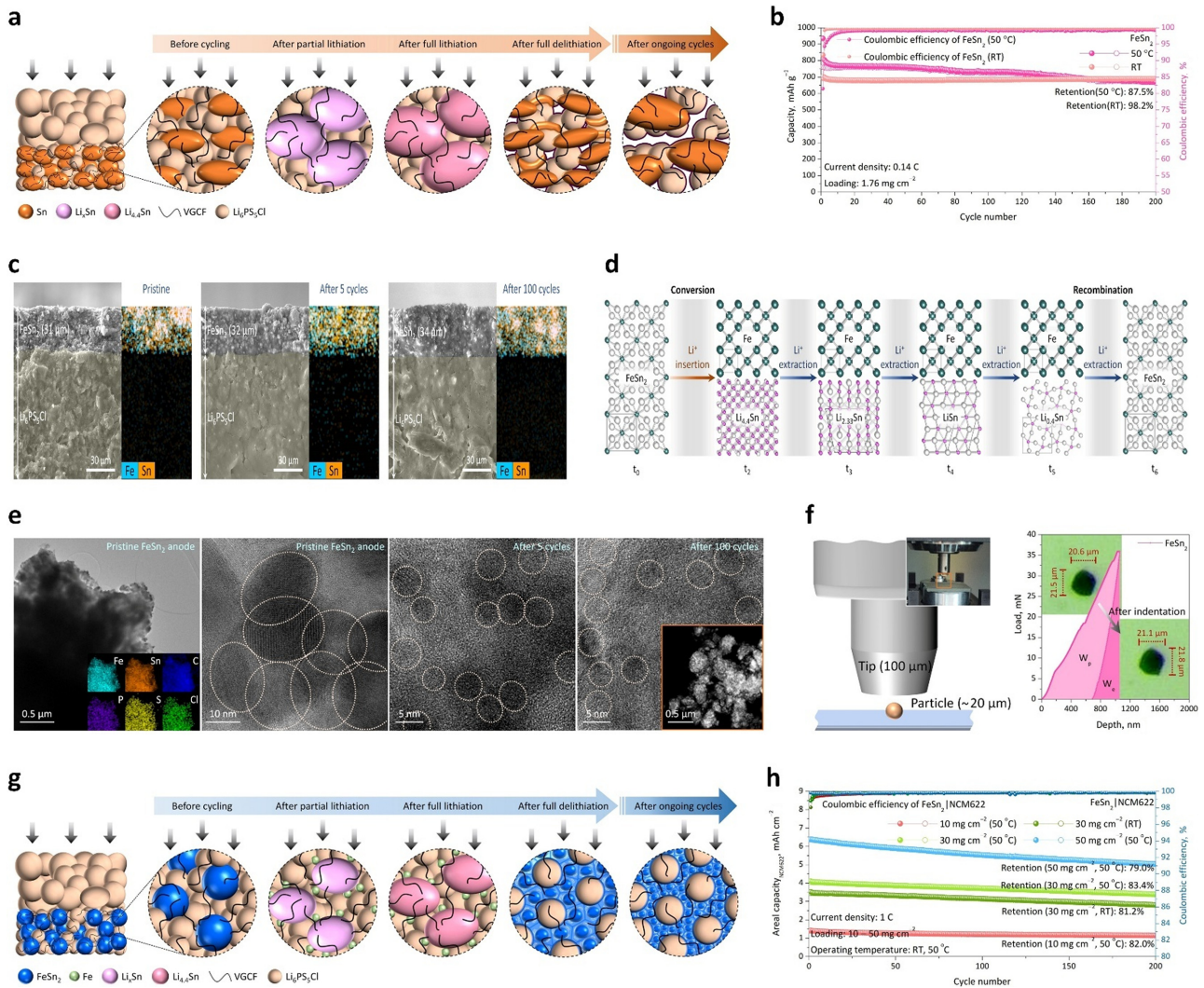


Fig. 8. (a) Schematic illustration of the deterioration mechanism of Sn anodes during cycling. (b) Cycling performance of the FeSn_2 anodes (loading, 1.76 mg cm^{-2}) at room temperature and 50°C . (c) Cross-sectional SEM images and EDS mapping of the FeSn_2 anodes before cycling, after five cycles, and after 100 cycles. (d) Schematic illustration of the conversion/recombination mechanism of the FeSn_2 anode. (e) Bright-field TEM (BFTEM) image of the FeSn_2 anode before cycling (inset: EDS elemental maps), and ex-situ high-resolution TEM (HRTEM) images of the FeSn_2 anodes before cycling, after five cycles, and after 100 cycles (inset: STEM image after 100 cycles). (f) Schematic illustration of the nanoindentation test (left) and load-displacement curves along with optical microscopy (OM) images before and after the nanoindentation test of FeSn_2 particles. (g) Schematic illustration of the self-stabilization behavior of FeSn_2 anodes during cycling. (h) Cycling performance of the $\text{FeSn}_2|\text{NCM622}$ full cell under different cathode loadings (10, 30, or 50 mg cm^{-2}) at a 1 C rate and room temperature and 50°C [49]; Copyright 2024, Elsevier

자들은 FeSn_2 음극이 결정립 크기 감소, 높은 소성 및 탄성 변형 에너지라는 독특한 기계적 특성 덕분에 사이클링 중 작동 압력 하에서 효과적인 전극 조밀화와 균일화를 달성했음을 입증했으며, 이러한 자체 안정화(self-stabilization) 거동이 FeSn_2 음극의 구조적 안정성 유지에 기여함을 밝혔다(Fig. 8g). FeSn_2 음극과 NCM622 양극으로 구성된 전고체 리튬이온전지 완전셀은 1 C 전류밀도, 상온과 50°C , 다양한 양극로딩($10, 30, 50 \text{ mg cm}^{-2}$) 조건에서도 우수한 수명 특성을 보였으며, 면적 용량과

사이클 성능 면에서 실리콘 기반 음극을 증가하는 결과를 나타냈다(Fig. 8h). 나아가, 대면적 파우치셀에서도 250 Wh kg^{-1} 이상의 에너지 밀도와 안정적인 사이클 성능을 확보하여 상용화 가능성을 입증했다. 본 연구는 FeSn_2 음극이 전환-재결합 메커니즘과 충-방전 중 결정립 크기 감소, 높은 소성 및 탄성 변형 에너지에 의한 자체 안정화 메커니즘을 통해 장기 안정성, 고출력, 고에너지 밀도를 제공할 수 있음을 증명하였으며, 전고체 리튬이온전지용 실용적 음극 소재로서 FeSn_2 의 잠재력을 입증했다.

감사의 글

This research was supported by Kumoh National Institute of Technology (2024 ~ 2025).

References

1. J.-M. Tarascon and M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414**, 359 (2001). Doi: <https://doi.org/10.1038/35104644>
2. M. Armand and J.-M. Tarascon, Building Better Batteries, *Nature*, **451**, 652 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1038/451652a>
3. J. Janek and W. G. Zeier, A Solid Future for Battery Development, *Nature Energy*, **1**, 16141 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.141>
4. L. Xu, S. Tang, Y. Cheng, K. Wang, J. Liang, C. Liu, Y.-C. Cao, F. Wei, and L. Mai, Interfaces in Solid-State Lithium Batteries, *Joule*, **2**, 1991 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.009>
5. M. Otoyama, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Optical Microscopic Observation of Graphite Composite Negative Electrodes in All-Solid-State Lithium Batteries, *Solid State Ionics*, **323**, 123 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.023>
6. M. Otoyama, H. Kowada, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi, Operando Confocal Microscopy for Dynamic Changes of Li⁺ Ion Conduction Path in Graphite Electrode Layers of All-Solid-State Batteries, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 900 (2020). Doi: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03456>
7. L. Höltzsch, C. N. Borca, T. Huthwelker, F. Marone, C. M. Schlepütz, V. Pelé, C. Jordy, C. Villeveille, M. E. Kazzi, and 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>
8. S. Yang, K. Yamamoto, X. Mei, A. Sakuda, T. Uchiyama, T. Watanabe, T. Takami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, and 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>
9. J. Kasemchainan, S. Zekoll, D. S. Jolly, Z. Ning, G. O. Hartley, J. Marrow, and 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>
10. D. Cao, X. Sun, Q. Li, A. Natan, P. Xiang, and H. Zhu, Lithium Dendrite in All-Solid-State Batteries: Growth Mechanisms, Suppression Strategies, and Characterizations, *Matter*, **3**, 57 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.03.015>
11. K. B. Hatzell, X. C. Chen, C. L. Cobb, N. P. Dasgupta, M. B. Dixit, L. E. Marbella, M. T. McDowell, P. P. Mukherjee, A. Verma, V. Viswanathan, A. S. Westover, and W. G. Zei, Challenges in Lithium Metal Anodes for Solid-State Batteries, *ACS Energy Letters*, **5**, 922 (2020). Doi: <https://dx.doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02668>
12. Y.-Gun 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, and 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>
13. M. Sun, T. Liu, Y. Yuan, M. Ling, N. Xu, Y. Liu, L. Yan, H. Li, C. Liu, Y. Lu, Y. Shi, Y. He, Y. Guo, X. Tao, C. Liang, and J. Lu, Visualizing Lithium Dendrite Formation within Solid-State Electrolytes, *ACS Energy Letters*, **6**, 451 (2021). Doi: <https://dx.doi.org/10.1021/acseenergylett.0c02314>
14. D. Ma, Z. Cao, and A. Hu, Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review, *Nano-Micro Letters*, **6**, 347 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0008-2>
15. M. Gu, Y. He, J. Zheng, and C. Wang, Nanoscale Silicon as Anode for Li-Ion Batteries: The Fundamentals, Promises, and Challenges, *Nano Energy*, **17**, 366 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.025>
16. S. Chae, M. Ko, K. Kim, K. Ahn, and J. Cho, Confronting Issues of the Practical Implementation of Si Anode in High-Energy Lithium-Ion Batteries, *Joule*, **1**, 47 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.006>
17. Y. Jin, Z. Lu, N. Liu, and 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>
18. N. Kim, Y. Kim, J. Sung, and J. Cho, Issues Impeding the Commercialization of Laboratory Innovations for Energy-Dense Si-Containing Lithium-Ion Batteries, *Nature Energy*, **8**, 921 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01333-5>

19. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, and 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>
20. H. Ying and W.-Q. Han, Metallic Sn-Based Anode Materials: Application in High-Performance Lithium-Ion and Sodium-Ion Batteries, *Advanced Science*, **4**, 1700298 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1002/advs.201700298>
21. W. Li, X. Sun, and Y. Yu, Si-, Ge-, Sn-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: From Structure Design to Electrochemical Performance, *Small Methods*, **1**, 1600037 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1002/smt.201600037>
22. M.-G. Park, D.-H. Lee, H. Jung, J.-H. Choi, and C.-M. Park, Sn-Based Nanocomposite for Li-Ion Battery Anode with High Energy Density, Rate Capability, and Reversibility, *ACS Nano*, **12**, 2955 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00586>
23. 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, and Y. S. Meng, Carbon-Free High-Loading Silicon Anodes Enabled by Sulfide Solid Electrolytes, *Science*, **373**, 1494 (2021). Doi: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.abg7217>
24. X. Zhan, M. Li, S. Li, X. Pang, F. Mao, H. Wang, Z. Sun, X. Han, B. Jiang, Y.-B. He, M. Li, Q. Zhang, and L. Zhang, Challenges and Opportunities Towards Silicon-Based All-Solid-State Batteries, *Energy Storage Materials*, **61**, 102875 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.102875>
25. D. Cao, T. Ji, A. Singh, S. Bak, Y. Du, X. Xiao, H. Xu, J. Zhu, and Hongli Zhu, Unveiling the Mechanical and Electrochemical Evolution of Nanosilicon Composite Anodes in Sulfide-Based All-Solid-State Batteries, *Advanced Energy Materials*, **13**, 2203969 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202203969>
26. 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, and 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>
27. J. Tao, J. Han, Y. Wu, Y. Yang, Y. Chen, J. Li, Z. Huang, and Y. Lin, Unraveling the Performance Decay of Micro-Sized Silicon Anodes in Sulfide-Based Solid-State Batteries, *Energy Storage Materials*, **64**, 103082 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103082>
28. 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, and 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>
29. R. Miyazaki and T. Hihara, Charge-Discharge Performances of Sn Powder as a High Capacity Anode for All-Solid-State Lithium Batteries, *Journal of Power Sources*, **427**, 15 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.068>
30. G. Ferraresi, M. E. Kazzi, L. Czornomaz, C.-L. Tsai, S. Uhlenbruck, and C. Vileville, Electrochemical Performance of All-Solid-State Li-Ion Batteries Based on Garnet Electrolyte Using Silicon as a Model Electrode, *ACS Energy Letters*, **3**, 1006 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00264>
31. J. Sakabe, N. Ohta, T. Ohnishi, K. Mitsuishi, and K. Takada, Porous Amorphous Silicon Film Anodes for High-Capacity and Stable All-Solid-State Lithium Batteries, *Communications Chemistry*, **1**, 24 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1038/s42004-018-0026-y>
32. S. Cangaz, F. Hippauf, F. S. Reuter, S. Doerfler, T. Abendroth, H. Althues, and 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>
33. 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, and 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/acsenergylett.3c00496>
34. N. A. Dunlap, J. Kim, H. Guthery, C.-S. Jiang, I. Morrissey, C. R. Stoldt, K. H. Oh, M. Al-Jassim, and S.-H. Lee, Towards the Commercialization of the All-Solid-State Li-ion Battery: Local Bonding Structure and the Reversibility of Sheet-Style Si-PAN Anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **167**, 060522 (2020). Doi: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1945-7111/ab84fc>
35. X. Han, W. Zhou, M. Chen, J. Chen, G. Wang, B. Liu, L. Luo, S. Chen, Q. Zhang, S. Shi, and C.-P. Wong, Interfacial Nitrogen Engineering of Robust Silicon/MXene Anode Toward High Energy Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Journal of Energy Chemistry*, **67**, 727 (2022).

- Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.11.021>
36. L. Zhang, Y. Lin, X. Peng, M. Wu, and T. Zhao, A High-Capacity Polyethylene Oxide-Based All-Solid-State Battery Using a Metal–Organic Framework Hosted Silicon Anode, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 24798 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c04487>
 37. J. Y. Kim, S. Jung, S. H. Kang, J. Park, M. J. Lee, D. Jin, D. O. Shin, Y.-G. Lee, and 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. J. Kim, C. Kim, I. Jang, J. Park, J. Kim, U. Paik, and T. Song, Si Nanoparticles Embedded in Carbon Nanofiber Sheathed with Li₆PS₅Cl as an Anode Material for All-Solid-State Batteries, *Journal of Power Sources*, **510**, 230425 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230425>
 39. D. Cao, X. Sun, Y. Li, A. Anderson, W. Lu, and H. Zhu, 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>
 40. D.-H. Kim, S.-H. Noh, Y.-C. Ha, D. G. Lee, J. T. Han, J.-H. Choi, and C.-M. Park, Efficient Fabrication of High-Capacity Silicon Composite Anodes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *ACS Materials Letters*, **7**, 1211 (2025). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.5c00068>
 41. S. Jing, Y. Lu, Y. Huang, H. Liu, Y. Shen, W. Kuang, H. Shen, S. Liu, Z. Zhang, and F. Liu, High-Performance Sheet-Type Sulfide All-Solid-State Batteries Enabled by Dual-Function Li_{4,4}Si Alloy-Modified Nano Silicon Anodes, *Advanced Materials*, **36**, 2312305 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1002/adma.202312305>
 42. Z. Zhang, X. Zhang, Y. Liu, C. Lan, X. Han, S. Pei, L. Luo, P. Su, Z. Zhang, J. Liu, Z. Gong, C. Li, G. Lin, C. Li, W. Huang, M.-S. Wang, and S. Chen, Silicon-Based All-Solid-State Batteries Operating Free from External Pressure, *Nature Communications*, **16**, 1013 (2025). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56366-z>
 43. S.-Y. Ham, E. Sebti, A. Cronk, T. Pennebaker, G. Deysher, Y.-T. Chen, J. A. S. Oh, J. B. Lee, M. S. Song, P. Ridley, D. H. S. Tan, R. J. Clément, J. Jang, and Y. S. Meng, Overcoming Low Initial Coulombic Efficiencies of Si Anodes Through Prelithiation in All-Solid-State Batteries, *Nature Communications*, **15**, 2991 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-024-47352-y>
 44. C. Li, Y. Wu, F. Ren, J. Liu, Y. Lin, M. Xia, H. Wang, C. Meng, Z. Wang, Z. Gong, and Y. Yang, Pre-Lithiated Silicon-Based Composite Anode for High-Performance All-Solid-State Batteries, *Small*, **21**, 2411451 (2025). Doi: <https://doi.org/10.1002/smll.202411451>
 45. D.-H. Nam, J. W. Kim, J.-H. Lee, S.-Y. Lee, H.-A.-S. Shin, S.-H. Lee, and Y.-C. Joo, Tunable Sn Structures in Porosity-Controlled Carbon Nanofibers for All-Solid-State Lithium-Ion Battery Anodes, *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 11021 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1039/C5TA00884K>
 46. J. M. Whiteley, J. W. Kim, C. S. Kang, J. S. Cho, K. H. Oh, and S.-H. Lee, Tin Networked Electrode Providing Enhanced Volumetric Capacity and Pressureless Operation for All-Solid-State Li-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, A711 (2015). Doi: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0751504jes>
 47. G. Maresca, A. Tsurumaki, N. Suzuki, K. Yoshida, S. Panero, Y. Aihara, and 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>
 48. T. Palaniselvam, A. I. Freytag, H. Moon, K. A. Janßen, S. Passerini, and 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>
 49. Y.-H. Lee, D.-H. Kim, J.-M. Yoon, I.-C. Choi, J.-H. Choi, K.-J. Jeon, Y.-C. Ha, and C.-M. Park, Empowering All-Solid-State Li-Ion Batteries with Self-Stabilizing Sn-Based Anodes, *Joule*, **8**, 1 (2024). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.08.011>