Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 24, No. 4, 2021, 100-105
https://doi.org/10.5229/JKES.2021.24.4.100

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

복합고체 전해질을 적용한 리튬이차전지의 전기화학적 특성

한종수 · 유학균 · 김재광*

청주대학교 에너지융합공학과

(2021년 7월 24일 접수 : 2021년 9월 3일 수정 : 2021년 9월 7일 채택)

Electrochemical Performance of Rechargeable Lithium Battery Using Hybrid Solid Electrolyte

Jong Su Han, Hakgyoon Yu, and Jae-Kwang Kim*

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju, Chungbuk 28503, Korea

(Received July 24, 2021 : Revised September 3, 2021 : Accepted September 7, 2021)

초 록

최근 리튬이차전지의 안전성을 향상시킨 전고체 전지가 많은 관심의 대상이 되고 있으나 전도성 세라믹 또는 고체 고분자 전해질을 적용한 고체전지는 높은 계면 저항, 부반응 등과 같은 문제점을 지니고 있어 전기화학적 특성이 낮다. 기존 전고체 전지의 이러한 문제점을 해결하기 위하여 복합고체 전해질이 제안되었으며 본 연구에서는 나시콘 구조의 나노 입자 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}P_3O_{12}$ (LATP) 전도성 세라믹, PVdF-HFP, 카보네이티 기반 액체전해질을 복합화 하여 유사고체 전해질을 제작하였다. 이 복합고체 전해질은 5.6 V의 높은 전압 안전성을 가지며 리튬이온의 탈리-착리 테스트에서 리튬 금속전극의 덴드라이트 성장 억제 효과가 있음을 보여준다. 또한 복합고체 전해질을 적용한 $LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ (NCM811)기반 전지에서 4.8 V의 높은 충전 종지 전압에도 241.5 mAh/g의 높은 방전 용량을 나타내며 안정적인 전기화학 반응이 일어난다. NCM811 기반 전지의 90도 충전-방전 중에도 전지의 단락이나 폭발 없이 139.4 mAh/g 방전 용량을 보인다. 따라서 LATP기반 복합고체 전해질은 리튬이차전지의 안전성과 전기화학적 특성을 향상 시킬 수 있는 효과적인 방법임을 알 수 있다.

Abstract : Recently, all-solid-state batteries have attracted much attention to improve safety of rechargeable lithium batteries, but the solid-state batteries of conductive ceramics or solid polymer electrolytes show poor electrochemical properties because of several problems such as high interfacial resistance and undesired reactions. To solve the problems of the reported all-solid-state batteries, a hybrid solid electrolyte is suggested, in this study, NASICON-type nanoparticle $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}P_3O_{12}$ (LATP) conductive ceramic, PVdF-HFP, and a carbonate-based liquid electrolyte were composited to prepare a quasi-solid electrolyte. The hybrid solid electrolyte has a high voltage stability of 5.6 V and shows an suppress effect of lithium dendrite growth in the stripping-plating test. The $LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ (NCM811)-based battery with the hybrid solid electrolyte exhibits a high discharge capacity of 241.5 mAh/g at a high charge-cut-off voltage of 4.8V and stable electrochemical reaction. The NCM811-based battery also shows 139.4 mAh/g discharge capacity without short circuit or explosion at 90°C. Therefore, the LATP-based hybrid solid electrolyte can be an effective solution to improve the safety and electrochemical properties of rechargeable lithium batteries.

Keywords: Hybrid solid electrolyte, Safety, Voltage stability, Lithium dendrite, Electrochemical properties

*E-mail: jaekwang@cju.ac.kr

1. 서 론

리튬이차전지는 스마트폰, 노트북과 같은 휴대용 전자기기에서부터 에너지저장장치(ESS)와 같은 대형기기에 까지 적용되면서 시장은 빠르게 확대되고 있다. 특히 친환경자동차의 중요성이 강조되며 전기자동차 시장이 폭발적으로 성장하고 있으며 핵심 구성요소중 전기자동차의 30~40%의 가격을 차지하는 전기자동차용 리튬이차전지의 수요도 급속도록 증가하고 있다. 이 같은 리튬이차전지 시장 확대와 함께 수요자의 요구도 다변화 되고 있으며 이러한 수요자의 요구에 맞추어 고성능 이차전지가 요구되고 있다.[1-3)]

고에너지 밀도를 얻기 위한 차세대 전지로 리튬-황(Lithium–sulfur), 금속-공기(Metal-air) 전지를 들 수 있으며 고안전성 전지로는 전고체(All-Solid-State), 수계(Aqueous) 전지가, 저가의 전지로는 나트륨, 칼륨, 해수 전지 등이 개발되고 있다. 최근 가장 관심의 대상이 되고 있는 전지는 고 안전성의 전고체 전지이며 기존의 리튬이차전지와 가장 큰 차이점은 액체전해질과 고분자 필름 분리막 없이 전해질과 분리막의 기능을 동시에 수행 할 수 있는 고체상의 전해질이 적용된다는 것이며 이러한 구성은 전지의 체적과 무게를 줄여 안전성 뿐 아니라 리튬이차전지의 에너지밀도도 증가 시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다.[4,5)]

전고체 전지에 사용되는 고체상 전해질로는 크게 전도성 세라믹과 고체 고분자 전해질로 분류할 수 있으며 전도성 세라믹에는 산화물계 세라믹과 황화물계 세라믹이 대표적으로 사용되고 있다. 고분자 고체 전해질은 상온에서 이온전도도가 낮으며 전기화학적 안전성이 낮아 전도성 세라믹 기반의 전고체 전지가 주로 연구되고 있지만 이러한 전도성 세라믹 전해질 역시 많은 문제점을 가지고 있어 쉽게 상용화에 성공하지 못하고 있다. 황화물계 세라믹 기반의 고체 전해질은 이온전도도는 우수하지만 대기 분위기에서와 전기화학반응 중 부반응에 취약하다는 단점을 가지고 있으며 산화물계 세라믹 기반의 고체전해질은 대기 상태에서와 전기화학적 안정성은 우수하지만 상온에서의 이온전도도가 비교적 낮다는 단점을 가지고 있다.[5-9)]

무엇보다 두 전도성세라믹 기반의 고체 전해질은 전극과 고체 전해질 사이 계면에서 저항이 크게 나타나 전지의 성능을 저하시키며 대면적화가 어려우므로 이를 해결하기 위하여 약간의 고분자를 포함하는 복합화가 진행되었다. 전도성 세라믹과 고분자의 복합화에서 중요한 요소는 어떤 종류의 고분자와 용매를 사용하여 얼마의 비율로 복합화를 진행할 것인가이다.[5)] 본 연구그룹은 많은 경험을 통하여 나시콘(NASICON) 구조의 산화물계 전도성 세라믹 나노입자를 합성하여 PVdF-HFP와 복합화 하는 기술을 최적화 하였다.[10-12)] 주로 사용된 나시콘 구조의 산화물계 세라믹에는 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}P_3O_{12}$ (LATP), $Li_{1.3}Al_{0.3}Ge_{1.7}P_3O_{12}$ (LAGP)가 있다. 본 연구에서는 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}P_3O_{12}$ (LATP) 78wt.% 나노 입자가 유사 복합 고체 전해질을 제작하는데 사용되었으며 비정질상의 비율이 PVdF보다 높은 PVdF-HFP가 12 wt.%와 $LiPF_6$ in EC/DMC 액체 전해질이 10 wt.%로 구성되었다. 이렇게 구성된 유사 복합고체 전해질은 $LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ (NCM811) 양극과 함께 전지로 구성되어 고전압과 고온에서 전기화학적 거동이 분석되었다.

2. 실 험

$Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}P_3O_{12}$ (LATP)는 고상법에 의하여 합성되었으며 lithium chloride (LiCl), titanium butoxide ($Ti(OCH_2(CH_2)_2CH_3)_4$, aluminum nitrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), ammonium dihydrogen phosphate ($NH_4H_2PO_4$)를 원료로 사용하여 양론비에 맞추어 24시간 볼밀 방식으로 혼합해 준다. 혼합된 파우더는 400ºC에서 4시간 동안 공기 분위기에서 1차 열처리 한다. 1차 열처리가 끝난 파우더는 대기 중에서 다시 한 번 혼합 후 950ºC 12시간 동안 공기 중에서 2차 열처리하여 최종 생성물을 얻는다.

$LiNi_{0.83}Co_{0.11}Mn_{0.06}O_2$ (NCM811)양극 합성을 위한 전구체는 이엠티 (E.M.T Co. LTd.)로 부터 공급되었으며 1.05M $LiOH \cdot H_2O$와 혼합 후 산소 분위기에서 750 도 15시간 동안 1차 열처리한다. 1차 열처리가 끝난 파우더는 증류수를 사용하여 세척한 후 NCM811의 수분 안정성을 개선하기 위해 1000 ppm 텅스텐옥사이드와 혼합하여 산소 분위기에서 300 도 3시간 동안 2차 열처리하여 최종 NCM811를 얻었다.

유사 복합 고체 전해질 제작을 위하여 LTAP 입자는 PVdF-HFP가 녹아 있는 용액과 혼합되며 상분리법에 의하여 세라믹+고분자 복합 필름이 만들어 진다. 세라믹+고분자 복합 필름은 건조 후 1 M $LiPF_6$ in EC/DMC를 함침시켜 최종 복합 전해질을 준비하며 이때 LATP, PVdF-HFP, 액체 전해질의 무게 비율은 78:12:10이였다.

LTAP의 결정구조와 불순물은 XRD (Bruker D8, Cu-Kα radiation)를, 입자의 형상과 복합 전해질의 표면과 원소분석은 SEM-EDS (FEI, Thermo Fisher Scientific, USA)를 통하여 분석 하였다. 유사복합 고체 전해질의 리튬 덴트라이트 억제 효과를 확인하기 위하여 Li/Li대칭셀의 스트리핑-플래팅 테스트를 진행하였으며 고전압 안전성은 LSV를 통하여 0.2 mV/s 속도로 주사하여 측정하였다. 전기화학적 특성분석을

위해 원아텍 WBCS 3000 battery cycler를 사용하였으며 NCM811, 흑연, $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) 전극들은 활물질 90wt.%, PVdF바인더 5wt.%, super-p 카본블랙 5wt.%로 구성되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상법으로 얻어진 LATP의 XRD 결과이며 구조 분석을 위하여 Rietveld refinement를 수행하였다. LATP는 NASICON구조로 $R\bar{3}c$ 공간그룹을 나타내며 일반적으로 c축을 따라 나열된 $Ti(Al)O_6$의 octahedral sites 사이에 리튬이온들이 위치한다.[13] 합성된 LATP는 불순물을 포함하지 않고 있으며 결정 길이는 a축=8.5 Å, c축=20.8 Å이며 결정 체적은 V=1301.8 $Å^3$ 이다. LATP 결정구조에서 리튬은 이온 호핑 확산 메카니즘에 의하여 이동하며 대체로 a축을 따라서 지그-재그 형태의 이동경로를 가진다. 따라서 a축의 길이가 짧을수록 결정 내 리튬 이온의 이동에 유리하다고 말할 수 있다.

합성된 LATP 입자의 형태와 복합 고체 전해질의 표면 상태는 Fig. 2의 SEM을 통하여 분석하였다.

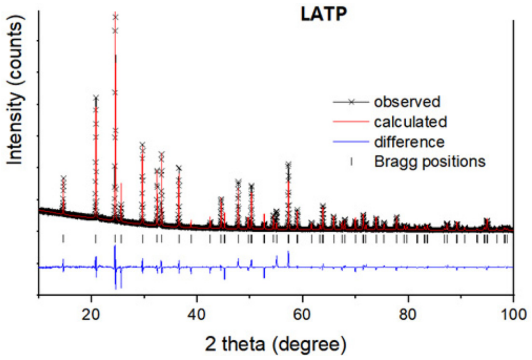

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of LATP.

Fig. 2a의 LATP입자 크기는 600 nm에서 1 μm 사이이며 평균 800 nm 크기를 가지고 있으며 구형의 일정한 형태를 나타낸다. 일정한 구형 입자는 복합화를 진행할 때 전도성 세라믹을 고르게 분포시키며 표면을 매끄럽게 제작하기 유익하다. Fig. 2b는 압착을 수행하기 전의 복합 고체전해질의 표면 모습이며 나노 크기의 세라믹 입자와 PVdF-HFP 고분자 바인더들이 고르게 분포하여 있는 것을 알 수 있다. 세라믹 입자들 사이에 공극이 분포하며 이 공극들은 압착 후에 크기가 줄어들며 액체전해질이 함침 되어 채워지게 된다.

압착 후의 복합 고체 전해질의 SEM 사진은 Fig. 3a에서 보여주고 있으며 세라믹 입자들의 밀집도가 증가하면서 공극이 줄어들고 고분자 바인더들이 눌려서 네트워크를 형성하고 있다. 압착한 복합 고체전해질의 두께는 25 μm 정도로 고체전지의 에너지 밀도를 증가시키기에 유리하며 이는 나노 입자 크기의 전도성 세라믹 분포하기 때문에 가능하다. Fig. 3b와 3c는 고분자 바인더의 주 원소인 C, F의 분포도를 보여주는 EDS 결과로 Fig. 3a의 고분자 네트워크와 잘 일치한다. Fig. 3d, 3e, 3f는 LATP의 주 구성 원소인 Ti, P, Al의 분포도를 보여주며 고분자 바인더가 위치하지 않는 곳에 고르게 밀집되어 있다. 이 같은 세라믹의 높은 밀집도는 전도성 세라믹 입자끼리의 접촉성을 향상 시켜 복합 고체전해질에서 리튬 이온의 이동을 돕는 역할을 한다. LATP기반의 복합 고체 전해질은 상온에서 4.7×10^{-3} S/cm의 이온전도도를 나타낸다.

리튬 이차전지의 에너지 밀도를 증가시키기 위한 가장 효과적인 방법은 리튬 금속 음극의 사용이다. 기존에 사용되고 있는 흑연 음극의 경우 372 mAh/g의 가역 용량을 가지지만 리튬 금속은 3860 mAh/g의 높은 가역 용량을 가질 수 있기 때문이다.[14] 하지만 리튬금속은 리튬 덴드라이트라는 수직상이 빠르게 성장하여 폭발 위험성과 수명을 빠르게 열화 시키는 단점을 가지고 있다. 복합 고체전해질이 이러한 리튬 덴드라이

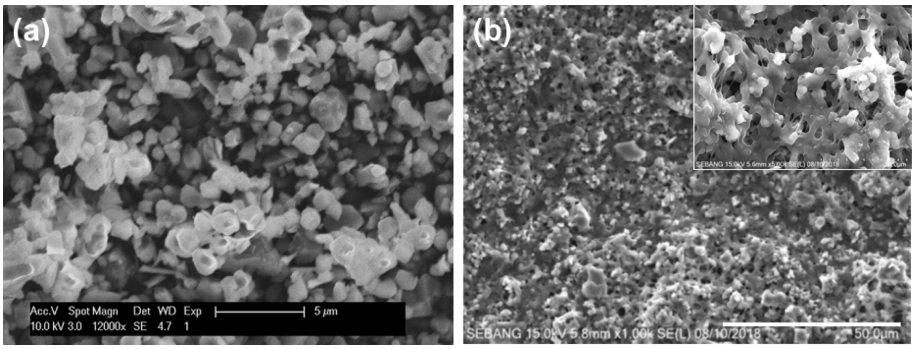

Fig. 2. SEM images of nano-size LATP (a) and hybrid solid electrolyte (b).

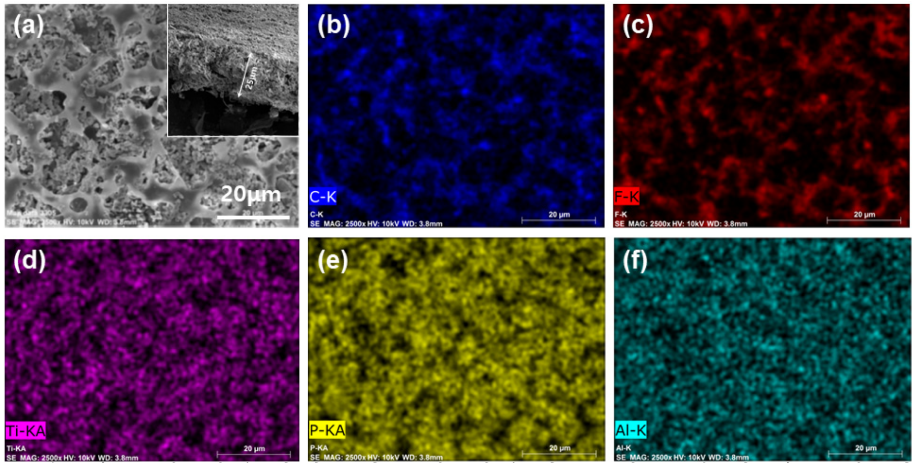

Fig. 3. SEM (a) and EDS (b-f) results of hybrid solid electrolyte.

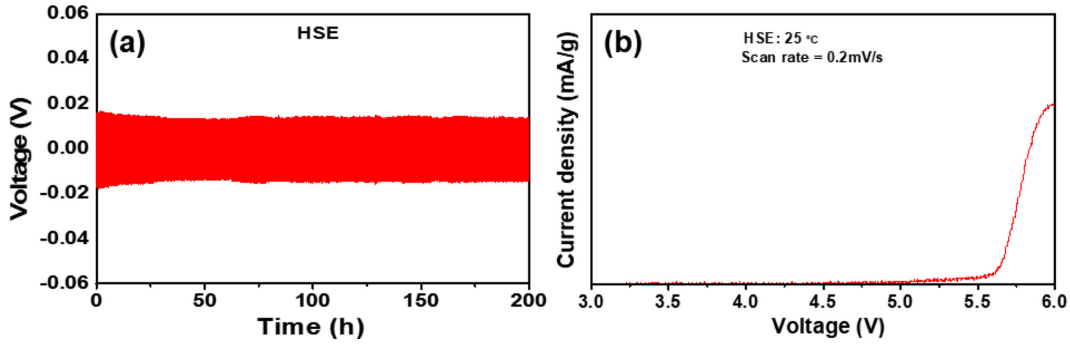

Fig. 4. (a) Stripping-plating and (b) LSV curves of hybrid solid electrolyte.

트의 성장 억제 효과가 있는지 평가하기 위하여 Fig. 4a와 같이 리튬 대칭 셀을 준비하고 스트리핑-플래팅 테스트를 진행하였다. 일반적으로 액체 전해질과 고분자 분리막을 사용한 리튬 대칭 셀은 일정시간 후 덴드라이트가 성정하면서 전압의 빠른 감소변화와 수치가 0에 가까워지며 쇼트가 발생한다.[11] 하지만 복합고체 전해질은 200시간까지 안정적인 전압변화를 유지하며 대칭 셀이 동작하는 것을 볼 수가 있다. 이는 복합고체전해질과 리튬 금속 전극들이 압착되었을 때 리튬의 덴드라이트 성장을 억제한다는 것을 의미한다. 복합고체 전해질의 고 전압 안정성을 평가하기 위하여 LSV 테스트(Fig. 4b)를 수행하였으며 분해 반응의 정확한 전압 수치 측정을 위하여 0.2 mV/s의 느린 속도로 측정하였다. 복합고체 전해질은 5 V이상까지 전류의 양이 0에 가까운데 이는 불순물에 의한 미세 전류가 흐르지 않기 때문이며 5.2 V이상에서는 약간의 전류를 뛰는데 이는 전극 표면에 부동층이 형성되기 때문이다. 5.6 V 부터는 빠르게 전류 값이 증가하는데 이때를 복합고체전해질의 분해 전압으로 볼 수 있다. 따라서 복합고체 전해질은 우수한 고전압 안정성을 가지고 있어 과전압에 안전적이며 충전 전압을 높여 양극물질의 가역 용량을 증가시키는데 유리하다.

Fig. 5a는 복합 고체 전해질과 NCM811전극(3.0 mg/cm^2 로딩)을 사용한 전지의 충전 종지 전압 변화에 따른 용량 변화를 보여주는 충전-방전 곡선이다. 방전 종지 전압은 3.0 V로 고정하였으며 충전 전압을 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 V로 변화 시키며 용량을 측정하였다. 충전 종지 전압 변화에 따라 방전 용량은 168.7, 199.7, 219.7, 241.5 mAh/g으로 증가하며 방전 평탄 전압도 조금씩 증가함을 방전 곡선을 통하여 확인할 수 있다. 이처럼 높은 충전 종지 전압에서 안정적으로 높은 용량을 가질 수 있는 것은 복합 고체 전해질의 높은 전압 안정성 때문이다. 하지만 충전 전압은 변화하여도 충전 평탄 전압은 거의 일정하게 유지되었으

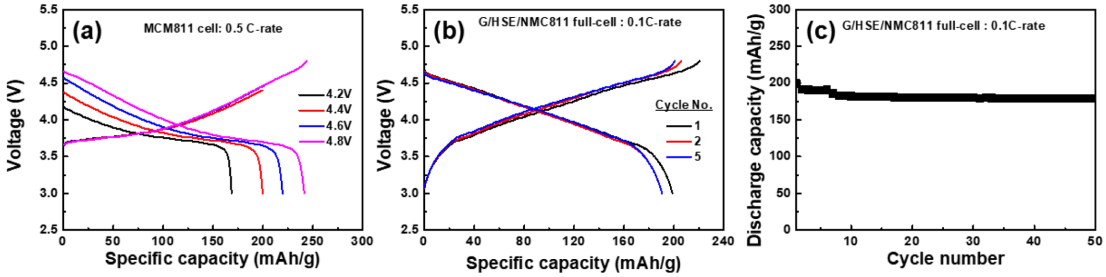

Fig. 5. (a) Charge-discharge curves of Li/HSE/NCM811 cells with charge-cut-off voltages and charge-discharge curves (b) and cycle performance (c) of full-cell.

며 비가역 용량 또한 나타나지 않았다. 이는 복합 고체 전해질이 전기화학적 부반응 없이 효과적으로 이온을 전달시키며 계면에서의 저항도 일정하게 유지됨을 의미한다. NCM811은 이론적으로 285 mAh/g의 용량을 나타낼 수 있지만 1몰 당 하나의 리튬이온이 방출되게 되면 구조적 불안정성이 증가하여 이를 조절하는 것 역시 NCM811의 전기화학적 특성을 향상시키는데 중요한 요소이다. 충전 종지 전압을 4.8 V로 증가시켰을 경우 NCM811 양극 활물질에서 1몰 당 0.84개의 리튬이온이 방출되게 되며 이는 구조적 불안정성을 유발하여 수명 특성을 급속하게 저하 시킬 수 있다. 따라서 복합고체 전해질과 NCM811의 구조적 안정성이 수명에 어떠한 영향을 미치는지 알기 위하여 흑연 음극, 복합고체 전해질, NCM811 양극으로 풀-셀을 구성하여 4.8 V의 충전 종지 전압까지 높여 수명 특성을 분석하였다. Fig. 5b는 풀-셀의 충전-방전 곡선이며 첫 번째 사이클에서 199.0 mAh/g의 방전 용량을 보이며 두 번째 사이클부터는 190.5 mAh/g으로 감소하여 92%의 높은 쿨롱효율과 함께 안정화 된다. 첫 번째 사이클에서 21 mAh/g의 비가역용량을 가지지만 두 번째 사이클부터는 가역적으로 전기화학 반응이 일어나게 된다. 이는 첫 번째 사이클에서 복합고체 전해질 표면의 액체 전해질이 음극 쪽에 SEI (solid electrolyte interface)를 형성하면서 발생하는 것으로 보인다. Fig. 5c는 풀-셀의 50th 사이클까지의 수명 특성을 나타내며 초기 6th 사이클까지 용량이 눈에 뛰게 감소하나 그 이후에는 안정적으로 유지된다. 이때 50th 사이클에서 방전 용량은 178.5 mAh/g이며 초기 용량 대비 용량 유지율은 89.7%에 달한다. 최근 Stefano 그룹에서 전기화학 반응 동안 Ni-rich NCM계열의 전극 활물질의 구조적 안정성은 전극 코팅과 전해질에 따라 영향을 받을 수 있음을 발표하였는데,[15] 본 실험에서도 복합 고체전해질이 전극 활물질의 구조적 안정성에 영향을 주어 긍정적인 역할을 하는 것으로 보여진다.

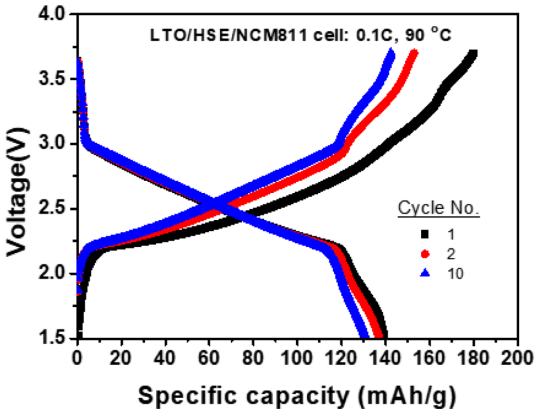

Fig. 6. Charge-discharge curves of LTO/HSE/NCM811 full-cell at 90°C.

복합 고체전해질을 적용한 준 고체전지의 열적 안전성을 분석하기 위하여 NCM811과 $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)로 풀-셀을 구성하였다. 흑연 대신 LTO음극을 적용한 것은 일반적으로 음극 활물질로 LTO가 구조적 안정성이 높다고 알려져 있기 때문이다. Fig. 6은 90°C에서 충-방전한 LTO/HSE/NCM811 풀-셀의 충전-방전 곡선을 나타내며 첫 번째 사이클에서 139.4 mAh/g의 방전 용량을 보이며 전기화학적 반응이 안정적으로 일어남을 보여주고 있다. 비록 상온에서보다 비가역 용량과 용량 감소폭이 크게 발생하지만 10th 사이클에서 방전 용량은 131.1 mAh/g으로 지속적으로 작동한다. 따라서 복합 고체전해질을 NCM811 셀에 적용함으로써 전압 안정성과 열 안전성을 향상 시킬 수 있으며 이는 높은 함량의 전도성 세라믹이 포함된 복합 고체전해질의 본질적인 특성에 기인하는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 나시콘(NASICON) 구조의 $Li_{1.5}Al_{0.5}$

$Ti_{1.5}P_3O_{12}$ (LATP) 산화물계 전도성 세라믹 나노입자를 합성하여 복합고체 전해질을 제작하였다. 평균 80 nm의 LATP 입자로 구성된 복합고체 전해질은 5.6 V의 높은 전압 안정성과 리튬 금속전극의 덴드라이트 성정을 억제하는 특성을 가지고 있다. 이러한 복합 고체 전해질을 적용한 NCM811 전지는 4.8 V 충전 종지 전압에서 241.5 mAh/g의 높은 방전 용량을 보여 주며 풀-셀에서 50th 사이클까지 초기 용량 대비 89.7%의 높은 용량 유지율 가진다. 90ºC 까지 온도를 상승시켜 충전-방전을 수행하여도 전지의 단락이나 폭발 없이 139.4 mAh/g의 우수한 방전 용량 나타내며 10th 사이클 까지 안정적으로 작동하였다. 따라서 전도성 세라믹을 사용한 복합 고체 전해질은 기존의 액체 전해질을 적용한 이차전지가 가지고 있는 문제점들을 해결하기에 충분한 해결책으로 보이며 Ni-rich NCM 기반의 리튬 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시키기에 효과적인 방안이 될 것이다.

감사의 글

이 논문은 2021학년도에 청주대학교가 지원한 연구장학 지원에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. O. H. Kwon, J. B. Kim and J.-K. Kim, ‘Improving the Electrochemical Properties of Lithium Terephthalate-based Lithium-Organic Battery with A Graphite Coated Current Collector’ *J. Korean Electrochem. Soc*., **22**, 121-127 (2019).
2. J. Kim, J. Oh, J. Y. Kim, Y.-G. Lee, and K. M. Kim, ‘Recent Progress and Perspectives of Solid Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries’ *J. Korean Electrochem. Soc*., **22**, 87-103 (2019).
3. F. Wu, J. Maier and Y. Yu, ‘Guidelines and Trends for Next-Generation Rechargeable Lithium and Lithium-ion Batteries’*Chem. Soc. Rev*., **49**, 1569-1614 (2020).
4. H. Byeon, B. Gu, H.-J. Kim, J. H. Lee, I. Seo, J. Kim, J. W. Yang, and J.-K. Kim, ‘Redox Chemistry of Nitrogen-doped CNT-Encapsulated Nitroxide Radical Polymers for High Energy Density and Rate-Capability Organic Batteries’ *Chemical Engineering J*., **413**, 127402 (2021).
5. Y. Zheng, Y. Yao, J. Ou, M. Li, D. Luo, H. Dou, Z. Li, K. Amine, A. Yu and Z. Chen, ‘A Review of Composite Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Fundamentals, Key Materials and Advanced Structures’ *Chem. Soc. Rev*., **49**, 8790-8839 (2020).
6. Z. Chen, D. Steinle, H.-D. Nguyen, J.-K. Kim, A. Mayer, J. Shi, E. Paillard, C. Iojoiu, S. Passerini, and D. Bresser, ‘High-Energy Lithium Batteries based on Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes and $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ Cathodes’ *Nano Energy*, **77**, 105129 (2020).
7. J.-K. Kim, Y. J. Lim, H. Kim, G.-B. Cho, and Y. Kim,‘A Hybrid Solid Electrolyte for Flexible Solid-State Sodium Batteries’*Energy Environ. Sci.,* **8**, 3589—3596 (2015).
8. Y.-K. Sun, ‘Promising All-Solid-State Batteries for Future Electric Vehicles’*ACS Energy Lett*., **5**, 3221–3223 (2020).
9. M.-J. Kim, J.-W. Park, B. G. Kim, Y.-J. Lee, Y.-C. Ha, S.-M. Lee and K.-J. Baeg,‘Facile Fabrication of Solution-Processed Solid-Electrolytes for High-Energy -Density All-Solid-State-Batteries by Enhanced Interfacial Contact’*Scientific Reports*, **10**, 11923 (2020).
10. J. S. Han, G. C. Hwang, H. Yu, D.-H. Lim, J. S. Cho, M. Kuenzel, Jae-Kwang Kim, and J.-H. Ahn, ‘Preparation of Fully Flexible Lithium Metal Batteries with Free-Standing β-Na0.33V2O5 Cathodes and LAGP Hybrid Solid Electrolytes, J. *Industrial and Engineering Chem*., **94**, 368–375 (2021).
11. Z. Chen, G.-T. Kim, J.-K. Kim, M. Zarrabeitia, M. Kuenzel, H.-P. Liang, D. Geiger, U. Kaiser, and S. Passerini, ‘Highly Stable Quasi-Solid-State Lithium Metal Batteries: Reinforced $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$/Li Interface by a Protection Interlayer’ *Adv. Energy Mater*., 2101339 (2021).
12. H. Yu, J. S. Han, G. C. Hwang, J. S. Cho, D.-W. Kang, and J.-K. Kim, ‘Optimization of High Potential Cathode Materials and Lithium Conducting Hybrid Solid Electrolyte for High-Voltage All-Solid-State Batteries’ *Electrochim. Acta*, **365**, 137349 (2021).
13. S. Wang, Y. Ding, G. Zhou, G. Yu, and A. Manthiram, ‘Durability of the $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ Solid Electrolyte in Lithium−Sulfur Batteries’ *ACS Energy Lett*., **1**, 1080−1085 (2016).
14. X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, ‘Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review’ *Chem. Rev*., **117**, 10403–10473 (2017).
15. F. Wu, S. Fang, M. Kuenzel, A. Mullaliu, J.-K. Kim, X. Gao, T. Diemant, G.-T. Kim, and S. Passerini, ‘Dual-anion Ionic Liquid Electrolyte Enables Stable Ni-rich Cathodes in Lithium-Metal Batteries’ *Joule*, **5**, 1–18, (2021).