



후막 Na β'' -Alumina 복합 고체 전해질 및 Gel-Type 유황 양극을 활용한 상온형 Na-S 전지의 특성 평가

이진실¹, 유학균², 이윤기³, 김재광² , 주종훈¹ 

¹ 충북대학교 신소재공학과

² 청주대학교 에너지융합학과

³ 경상대학교 나노·신소재공학부

Room Temperature Na/S Batteries Using a Thick Film of Na β'' -Alumina Composite Electrolyte and Gel-Type Sulfur Cathode

Jinsil Lee¹, Hakgyoon Yu², Younki Lee³, Jae-Kwang Kim², and Jong Hoon Joo¹

¹ Department of Advanced Material Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

² Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

³ Department of Material Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received July 7, 2020; Revised July 22, 2020; Accepted July 23, 2020)

Abstract: In this study, we introduce a Na β'' -alumina composite thick film as a solid electrolyte, to reduce the resistance of electrolyte for a Na/S battery. An alumina/zirconia composite material was used to enhance the mechanical properties of the electrolyte. A solid electrolyte of about 40 μm thick was successfully fabricated through the conversion and tape-casting methods. In order to investigate the effect of the surface treatment process of the solid electrolyte on the battery performance, the electrolyte was polished by dry and wet processes, respectively, and then the Na/S batteries were prepared for analyzing the battery characteristics. The battery with the dry process performed much better than the battery made with the wet process. As a result, the battery manufactured by the dry process showed excellent performance. Therefore, it is confirmed that the surface treatment process of the solid electrolyte has an important effect on the battery capacity and coulombic efficiency, as well as the interface reaction.

Keywords: Na-S battery, Beta alumina, Solid electrolyte, Polysulfide, Thick film, Room temperature

1. 서론

최근 화석연료의 무분별한 사용으로 인한 지구 온난화 문제와 더불어 에너지 수요 증가에 따라 친환경적인 에너지에 관한 연구에 관심이 증가하고 있으며, 이

를 해결하기 위해 신재생 에너지를 이용한 발전과 생산된 전력을 대량으로 저장 가능한 이차전지 개발이 필수적이다 [1-4]. 상용 리튬 이온 전지는 낮은 에너지 밀도(250 Wh/kg)와 고가의 리튬 금속산화물 사용으로 인한 경제성 문제로 인하여 대용량의 에너지 저장으로 응용하기에 한계가 있다. 또한 차세대 전지인 리튬 유황 전지와 리튬 공기 전지의 이론 에너지 밀도는 400 Wh/kg 이상이나, 이 또한 고가의 리튬 금속을 적용하기 때문에 경제성에 대한 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 높은 이론 용량을 가지면서 풍부한 매장량으로 인해 비교적 리튬 대비 저가인 금속 나트륨과 유황을 이용한 상온형 나트륨 유황 전지 연구가 진행되고

✉ Jae-Kwang Kim; jaekwang@cju.ac.kr

Jong Hoon Joo; jhjoo@chungbuk.ac.kr

Jinsil Lee and Hakgyoon Yu equally contributed to this work.

Copyright ©2020 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

있다 [4-8]. 저단가의 전극 재료를 사용하는 나트륨 유허 전지는 대용량 에너지 저장시스템으로 많은 관심을 받고 있으며, 또한 760 Wh/kg의 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 수명, 자가 방전이 낮다는 장점을 가지고 있다 [8,9]. 상용화된 리튬 이차전지 전해질에 사용되는 인화성 용매는 과충전 시 발열로 인해 기화될 수 있어 전지의 팽창을 유발하며 또한 화재 및 폭발 등의 문제가 야기될 수 있다 [10,11]. 이에 반해 고체 전해질을 사용하는 전고체 전지는 전해액의 분해 반응 등에 의한 폭발, 화재를 원천적으로 방지함과 더불어 온도 조절을 위한 부가 시설 및 보호 회로 등 추가 구성 요소가 필요하지 않기에 전지의 무게 및 부피를 줄여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 그러나 고체 전해질 사용으로 인한 전해질 및 계면 반응 저항의 상승은 필연적이다. 고체 전해질의 이온 전도 특성을 향상하는 한 가지 방법으로 전해질의 두께를 줄일 수 있다. 하지만 기계적 내구성 저하가 발생하므로, 이를 보완할 수 있는 새로운 조성 및 구조가 요구된다. 또한 전고체 전지를 사용함에 따라 고체 전해질과 전극 활물질 사이의 계면 저항 감소는 중요한 과제로 남아 있다. 이에 기존의 연구들은 더 많은 접촉 계면을 형성하거나, 전극에 고압을 가하여 계면 저항을 감소시킨 뒤 전지의 특성을 평가하였다 [12]. 그러나 고체 전해질의 표면 처리에 따른 전지의 특성 연구는 상대적으로 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 베타 알루미나 전해질의 기계적 강도 확보를 위해 지르코니아 소재와 복합화하였으며 테이프캐스팅(tape-casting) 공정 및 기상변환법(vapor phase conversion)을 통하여 반지형(ring-type) 지지체 위에 약 40 μm 의 $\text{Na } \beta\text{-alumina-3YSZ}$ (yttria-stabilized zirconia) 후막 전해질을 제조하였다. 또한 건식 및 습식 세정을 이용하여 전처리 과정에서 표면에 생성된 이차상 등의 이물질을 제거하여 계면 저항을 최소화한 후 이에 따른 전지 특성을 분석하기 위하여 고체 전해질과의 우수한 접촉 특성이 기대되는 겔 타입의 탄소/유허 복합 계면층을 적용한 상온형 나트륨/유허전지를 제조, 충·방전 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 복합 후막 고체 전해질 제조 및 평가

본 연구에서는 기계적 강도가 확보된 후막 고체 전해질 제조를 위해 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.9%, Samchun, Korea)

및 3YSZ (3 mol% Yttria stabilized zirconia, TZ-3Y, Tosoh, Japan)를 부피비 7:3으로 준비하고, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 대비 3 mol%의 Li_2CO_3 를 상안정화제로 동시에 혼합하였다 [13-15]. 테이프 캐스팅용 슬러리 제조를 위해서 준비한 분말과 함께 용매로 ethanol 및 n-propyl acetate를 바인더로 dioctyl phthalate, polyvinyl butyral (PVB-76)를 분산제로 BYK-103을 사용하여 48시간 동안 볼밀 혼합하였다. 준비된 슬러리를 테이프 캐스팅하여 약 0.6 mm의 반지형 지지체로 적층하고, 지지체 위에 약 60 μm 두께의 후막을 추가로 적층하였다. 그 후 1,600°C/4시간 소결과 1,300°C/1시간 상변환 공정을 진행하였으며, Na_2CO_3 및 Al_2O_3 을 알려진 $\text{Na } \beta\text{-alumina}$ 조성보다 나트륨 과량으로 혼합, 1,250°C에서 하소한 분말을 상변환용 나트륨 공급재로 사용하였다. 상변환 후, 고체 전해질의 표면을 전동 브러시를 사용하여 건식 세정하였다. 표면 처리 방법의 비교를 위하여, 증류수를 흘려주며 전동 브러시를 사용한 습식 세정 후 대기 분위기에서 600°C/1시간 열처리를 하였다. SEM-EDS (scanning electron microscope - energy-dispersive X-ray spectroscopy, Crossbeam540, ZEISS, Germany)을 활용하여 고체 전해질의 미세구조 및 조성을 분석하였으며 X-ray diffractometer (D8 Discover with GADDS, Bruker AXS, Germany, $\text{Cu K}\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$)의 2 θ - θ 분석으로 2 θ 기준 15~80° 범위의 회절 패턴을 분석하였다. 고체 전해질의 이온 전도 특성은 $\text{Na } \beta\text{-alumina}$ 복합전해질의 후막 양단에 백금 페이스트를 양면에 바르고 800°C에서 열처리한 대칭의 차단 전극을 형성하여 13 MHz ~ 100 Hz 주파수 범위에서 교류 임피던스 분광법(HP4192A, Hewlett Packard, USA)을 통해 분석하였다. 25~300°C, 건조 공기 분위기에서 측정하여 수화 영향을 최대한 배제하였다.

2.2 겔 타입 유허 전극 계면층 제조

양극 활물질 유허(99%, Sigma Aldrich Co.)과 Super P, Poly (ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDME 500, Aldrich)를 1:1:10의 비율로 혼합하여 겔 유허 전극 계면층을 고체 전해질 표면에 형성하였다. 모든 과정은 아르곤으로 채워진 글로브 박스 내에서 진행하였다.

2.3 유허 전극 제조

전기 전도체인 탄소(super P) 분말과 바인더인 플루오르화 폴리비닐리덴(polyvinylidene fluoride, PVDF,

99%, Sigma Aldrich) 고분자의 수분을 없애기 위하여 각각 60°C에서 24시간 동안 진공 건조를 하였다. 고분자를 용해하기 위한 용매로 메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP, Daejung Co.)을 사용하였다. 유황과 전도체인 탄소분말, 폴리비닐리덴 고분자를 6:3:1의 비율로 혼합하여 슬러리를 준비하였으며 이를 Al foil 위에 코팅하여 dry oven에서 12시간 건조하고 roll press로 압연한 뒤 양극을 제작하였다 [16].

2.4 상온형 나트륨/유황 전지의 전기화학적 특성 평가

셀 조립은 수분과 산소가 0.5 ppm 이하로 유지된 아르곤 가스로 채워진 글로브 박스 내에서 진행하였다. 나트륨 금속을 음극으로, 고체 전해질에 도포한 겔 유황 전극 계면층 및 유황 전극을 양극으로 사용하였으며 나트륨 금속과 고체 전해질 사이에 polyacrylonitrile (PAN, Sigma Aldrich)을 계면 저항을 줄이기 위해서 사용하였다 (그림 1). 충·방전 사이클 특성은 swagelok 셀을 사용하여 70°C에서 0.5~2.5 V 전압범위에서 0.1 C의 전류 밀도로 다채널 충방전기(WBCS battery cyler system, WBCS 3000S, Won-A Tech Co.)를 사용하여 측정하였으며, 전지의 저항은 25°C에서 임피던스 분광법 (electrochemical impedance spectroscopy, ZIVE SP2, WonATech Co.)을 사용하여 1 kHz ~ 1 mHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

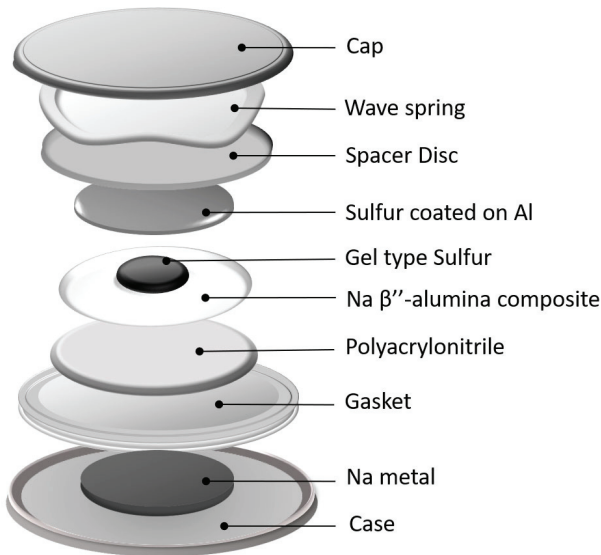


Fig. 1. Schematic layout of a room-temperature sodium/sulfur cell.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)은 소결된 Na β''-alumina-3YSZ 복합 후막 전해질의 모식도이다. 후막 고체 전해질은 얇은 두께로 인하여 지지에 난점이 있어 반지형 지지체 위에 적층되었으며, 후막은 소결 및 상변환 후에도 평탄하였다(그림 2(b)). 그림 2(c)는 Na β''-alumina-3YSZ 복합 후막 전해질의 단면 SEM 화상으로, 후막의 두께는 약 38 μm이며 치밀하게 제조되었음을 확인할 수 있다. 표 1은 후막 단면의 EDS 분석 결과로, Al/Na의 원소 비율이 약 5.94에 해당한다. 이는 Na β''-alumina의 알려진 화학양론[Na₂O · (5~7)Al₂O₃]에 부합하는 결과이며, Na β-alumina [Na₂O · (9~11)Al₂O₃]보다 높은 Na 함량을 가지고 있음을 알 수 있다 [17,18].

그림 3은 건식 세정된 Na β''-alumina-3YSZ 복합 후막 전해질의 X선 회절 패턴이다. 실험 결과는 알려진 Na β''-alumina (JCPDF No.82-0462) 및 3YSZ (JCPDF No.82-0113), monoclinic ZrO₂ (JCPDF No.37-0484) 회절 패턴과 대부분 일치한다. Monoclinic 상은 열처리 과정 중에 부분 안정화된 지르코니아상이 일부 전이하여 발생하였다고 추정되며, 그 외의 minor peak는 β-alumina, Na₂CO₃, NaAlO₂와 일치하며 소량의 잔류 상변환 분말에서 유래했으며, 이는 건식 표면 처리를 통해서도 부착물이 완전히 제거되기 어렵다는 것

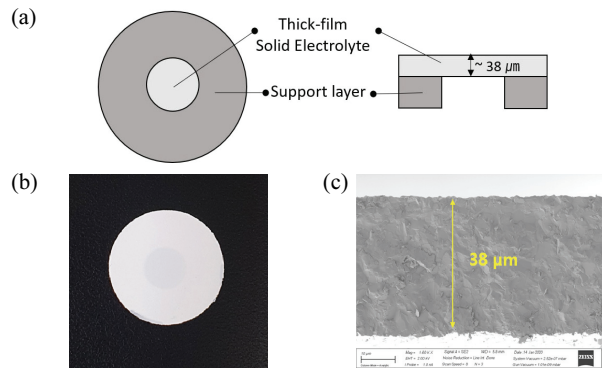


Fig. 2. Thick film Na β''-alumina composite electrolyte. (a) Illustration, (b) photograph, and (c) cross-sectional SEM image.

Table 1. EDS analysis of the cross section of Na β''-alumina composite electrolyte.

Element	O	Na	Al	Al/Na
Atom (%)	56.61	6.25	37.14	5.94

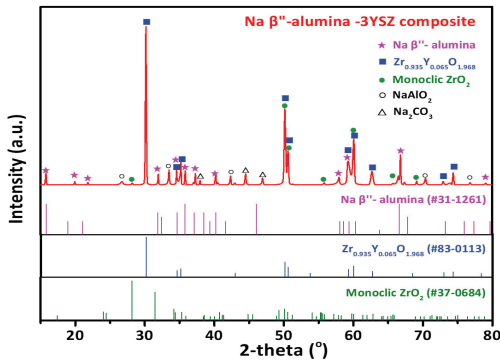


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Na β'' -alumina composite electrolyte.

을 알 수 있다.

그림 4(a)는 25~300°C 범위에서 대칭의 백금 차단 전극을 활용하여 평가된 Na β'' -alumina - 3YSZ 복합 후막 전해질의 전기화학 임피던스이다. 임피던스 패턴은 전형적인 직렬 연결된 저항-constant phase element (CPE)의 modified ideally-polarizable electrode 패턴과 일치한다 [19]. 이는 전극-전해질 계면의 불균일성으로 인해, 백금 전극이 나트륨 이온 전도 특성이 없음에도 불구하고 캐패시터 대신 CPE로 작용하였기 때문으로 추정된다. 따라서 고주파 영역의 x축 절편은 후막 고체 전해질의 ohmic 전도 특성으로 해석할 수 있으며, 25°C에서의 전도도는 1.0×10^{-3} S/cm이다. 그림 4(b)는 온도에 따른 Na β'' -alumina composite 및 Na β'' -alumina의 전도도를 도시한 Arrhenius plot이다. Na β'' -alumina - 3YSZ 복합 후막 전해질의 전도도는 보고된 값 대비 유사 수준임을 확인할 수 있다 [20-24]. Ghadbeigi et al.은 Fe-doped α -Al₂O₃ - 30 vol% 3YSZ 소결체에서 합성된, 본 후막 전해질과 유사한 조성의 Na β'' -alumina 복합 벌크 전해질의 고온(197~485°C) 전도도를 보고하였으며, 25°C로 외삽한 경우 약 5.9×10^{-4} S/cm의 값을 나타낸다 [20]. 본 연구의 25°C 전도도는 보고된 값 대비 유사 수준이나 다소 높는데, 이는 외삽의 오차 범위 또는 소결 시 상안정화제 첨가에 기인할 수 있다. 온도에 따른 후막 고체 전해질의 활성화 에너지(25~300°C 구간)는 약 0.11 eV으로, 보고된 활성화 에너지 범위 대비 다소 작다. 그림 4(c)는 Na β'' -alumina - 30 vol% 3YSZ 복합 후막 전해질의 온도에 따른 면저항을 나타내며, 후막화를 통해서 벌크 전해질 [20] 대비 상온 면저항을 대폭 감소할 수 있음을 알 수 있다. 본 논문에서의 전해질 두께는 약 40 μ m로, 2.35 mm의 유사 조성 벌크 전해질 [20] 대비

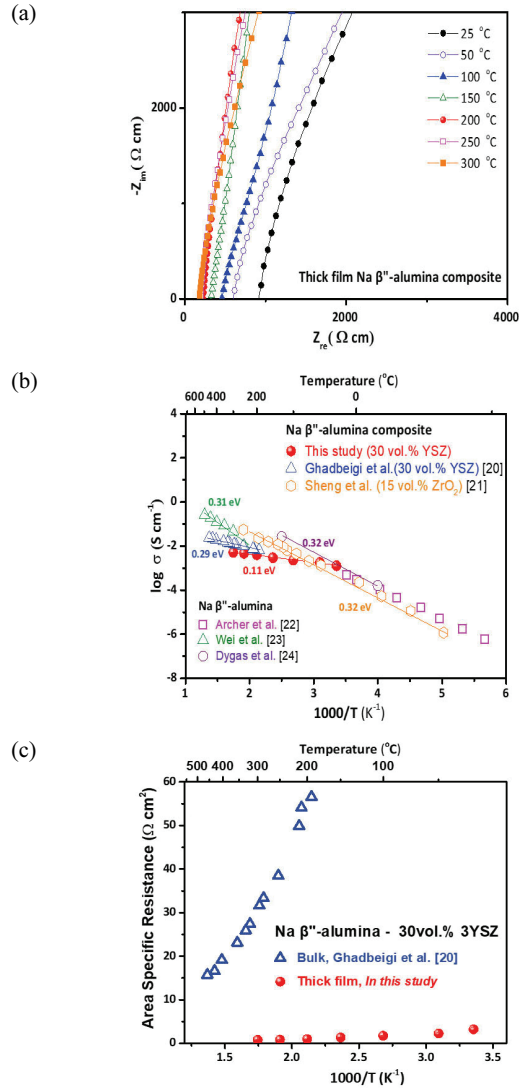


Fig. 4. (a) Electrochemical impedance spectra of the thick film Na β'' -alumina composite electrolyte, (b) arrhenius plot of the total conductivities, and (c) area specific resistances of Na β'' -alumina-based electrolytes.

약 59배 얇기 때문에 이온 전달 경로 감축을 통해 면저항 저감이 가능하다. 그림 5는 Na β'' -alumina - 3YSZ 복합 후막 고체 전해질의 표면 세정 방법에 따른 상온형 나트륨 유황전지의 총방전 특성 평가 그래프이다. 방전 시, 음극과 전해질 계면에서는 나트륨이 나트륨 이온으로 산화되어 고체 전해질을 통해 양극으로 전도, 유황과 반응하여 나트륨 폴리설파이드(Na₂S₈)를 형성한다. 이 반응은 약 2.2 V에서 발생하며, 방전이 계속 진행됨에 따라 양극의 Na₂S₈은 점차 나트륨

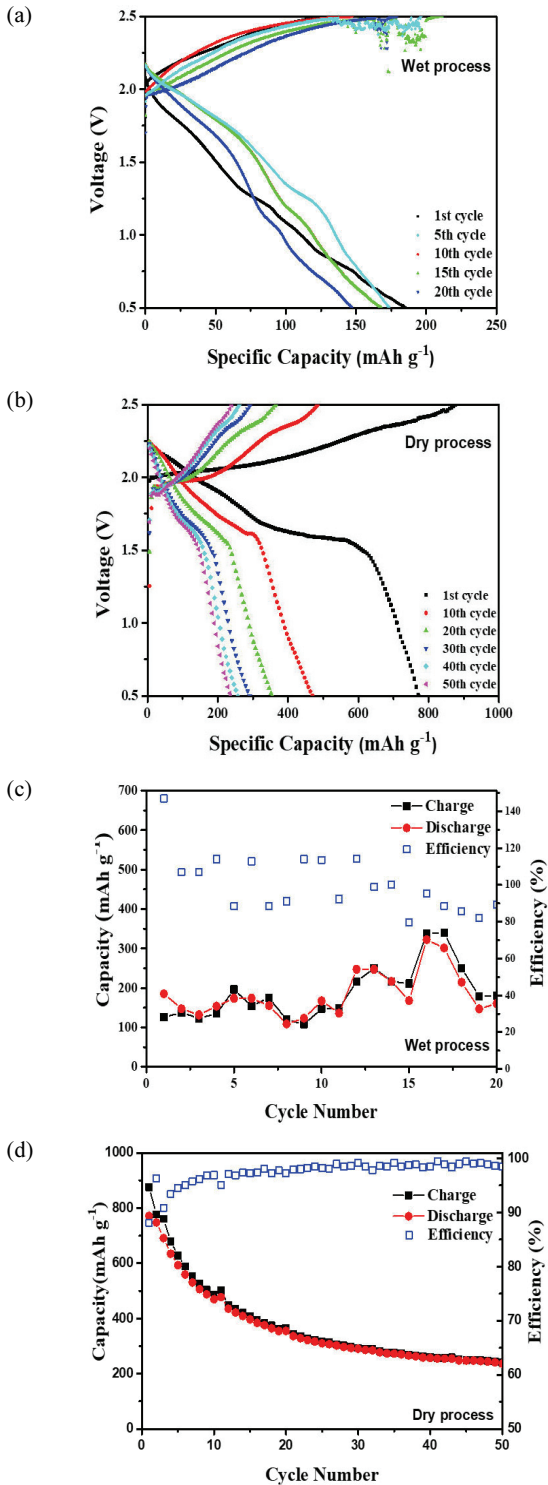


Fig. 5. (a,b) Voltage profiles and (c,d) cycle performances of room temperature sodium-sulfur batteries with thick film Na β"-alumina composite electrolyte surface-cleaned by the dry and wet process.

폴리설파이드 내 황화 이온 대비 나트륨 이온의 양이 증가되어 용해성이 낮은 고상의 Na₂S₂, Na₂S까지 나트륨 이온과 반응할 수 있다 [25]. 그림 5(a)에서 보이듯이, 습식 세정한 고체 전해질을 사용한 전지는 185 mAh/g의 낮은 초기 방전 용량을 나타낸다. 방전 곡선에서 황이온이 긴 사슬(long-chain) 폴리설파이드로 환원되는 고전압 평탄 구간(~2.2 V)이 거의 관찰되지 않으며, Na₂S₄가 불용성의 짧은 사슬(short-chain) Na₂S₃, Na₂S₂, Na₂S로 환원되는 저전압 평탄 구간(~1.65 V)도 더 낮은 전압에서 일부 관찰된다. 이는 높은 내부 저항으로 인해 전압 강하가 발생한 것으로 보이며, 겔 유황 전극층을 포함, 양극에서 반응 중간 단계의 폴리설파이드의 비평형이 예상된다. 또한, 충전 평탄 구간이 관찰되지 않으며 불안정한 전압 거동을 나타낸다. 반면, 건식 세정한 고체 전해질을 사용한 전지는 초기 방전 용량이 771 mAh/g으로 습식 세정한 고체 전해질을 사용한 전지에 비해 4배 높은 용량을 나타내며, 저전압 평탄 구간이 보다 명확히 관찰된다(그림 5(b)). 이는 건식 세정한 전해질이 상대적으로 저항이 낮음을 나타낸다. 하지만 고전압 평탄 구간의 관찰은 여전히 어려우며, 사이클이 진행되면서 저전압 평탄 구간이 수축된다. 이는 겔 유황 전극을 포함한 양극에서의 환원 반응이 사이클에 진행됨에 따라 편재하며 평형에 이르지 못했다고 추정된다.

그림 5(c)를 보면, 습식 세정을 한 고체 전해질을 사용한 전지의 경우 낮은 충·방전 용량을 나타내며, 불규칙한 낮은 쿨롱 효율을 나타낸다. 반면, 건식 세정을 한 고체 전해질을 사용한 전지의 경우, 초기 방전 용량 771 mAh/g 이후 10사이클까지는 방전 용량이 484 mAh/g까지 급격하게 감소하며 50사이클에서는 초기 방전 용량보다 약 31% 감소한 240 mAh/g의 용량을 가진다. 이는 불용성의 짧은 사슬 폴리설파이드가 사이클이 진행됨에 따라 반응에 참여하지 못하고 있다고 판단되며, 이는 양극의 용해성, 겔의 점도 및 반응의 비평형에 따른 영향이라 판단된다. 하지만 습식 세정에 비해 높은 초기 방전 용량 및 우수한 쿨롱 효율을 나타내었다. 이는 습식 세정을 한 전해질을 사용한 전지의 경우 습식 세정 동안에 Na β"-alumina 복합 전해질에 노출된 물로 인해 Na⁺이 H₃O⁺로 치환되었고 이로 인해 전해질 저항이 증가하여 습식 세정에서의 초기 용량이 건식세정에 비해 낮은 뿐만 아니라 부반응이 일어날 수 있어 평탄전압구간이 낮은 것이라 판단된다. 이를 통해 건식 세정을 통한 전해질의 표면처리가 계면 반응 저항을 저하시켜 전체 전지의 성능을

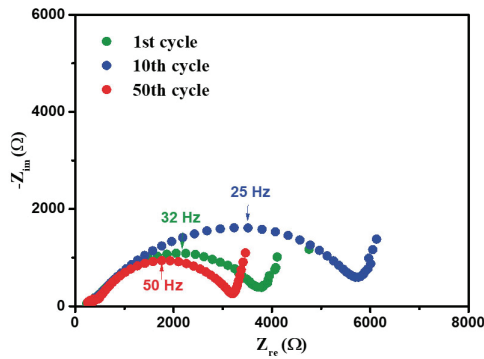


Fig. 6. Electrochemical impedance spectra of room temperature sodium-sulfur batteries with a thick film Na β'' -alumina composite electrolyte cleaned by the dry process.

향상시킬 수 있는 것으로 판단할 수 있다.

그림 6은 건식 세정한 고체 전해질을 사용한 나트륨/유황전지의 1, 10, 50사이클 후, 임피던스 결과를 Nyquist plot으로 나타낸 그래프이다. 그림 6의 원점에서 곡선 시작점까지의 저항의 값은 전해질에 의한 값에 해당하고 중간 주파수 영역의 아크는 전해질과 전극의 계면 저항(R_i)을 나타내며 저주파 영역은 전하 전달의 저항과 물질 전달의 임피던스를 나타낸다. 1, 10, 50사이클 후 R_i 는 각각 약 4,000 Ω , 6,000 Ω , 3,200 Ω 으로 1사이클에서 10사이클까지는 R_i 가 증가하였으며 이는 그림 5(a), (b)에서 1사이클에서 10사이클까지 용량이 급격히 감소한 이유이다. 반면 50사이클 후에는 R_i 가 감소하였고 이는 10사이클 후 전지가 점점 안정화 되어 그림 5(a), (b)에서 용량 감소 비율이 점점 낮아지는 것으로 판단된다. 반면 습식 세정을 한 전해질을 사용한 전지의 경우 초기 저항이 커서 짧은 사슬 폴리설파이드가 생성되는 영역까지 방전되지 않은 것으로 추정되며 이를 통해 전해질과 전극 사이의 계면 저항이 클 것으로 예상할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 α -alumina에 3YSZ를 첨가하여 기계적 강도를 높임과 동시에 ring-type 지지체를 이용하여 전해질을 약 40 μm 까지 후막화를 실현시켰다. 이를 상 변환 공정 및 소결 공정을 통해 β'' -alumina로 전환시켰다. 임피던스 측정 결과 25°C에서의 이온 전도도는 1.0×10^{-3} S/cm, 활성화 에너지는 0.11 eV으로 보고된 값에 대비하여 다소 작은 수치이다. 이후

고체 전해질의 표면 세정 방법이 배터리 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각 건식 및 습식 공정으로 전해질 표면을 폴리싱한 후 우수한 접촉특성을 갖는 겔 타입의 탄소/유황 복합전극을 사용하여 나트륨 유황전지를 제조하여 배터리 특성을 비교 분석하였다. 그 결과 습식 공정으로 제조한 나트륨 유황 전지는 185 mAh/g의 낮은 초기 방전 용량을 갖는 반면 건식 공정으로 제조한 전지는 이에 비해 약 4배 높은 771 mAh/g의 높은 초기 방전 용량을 가짐과 동시에 우수한 쿨롱 효율을 나타내었다. 따라서 표면 처리 공정의 미세한 차이가 배터리 용량 및 쿨롱 효율에 중요한 영향을 끼치는 것을 알 수 있다. 이를 통해 배터리 제조에 있어 계면 및 수분 등의 미세한 제어 공정을 갖춘다면 높은 용량, 우수한 쿨롱 효율로 인해 긴 수명을 가지는 전고체 전지의 실용화를 앞당길 수 있을 것이다.

ORCID

Jaekwang Kim
Jong Hoon Joo

<https://orcid.org/0000-0002-3906-0276>
<https://orcid.org/0000-0002-2819-034X>

감사의 글

이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2019) 지원을 받아 작성되었음.

REFERENCES

- [1] C. J. Rydh, *J. Power Sources*, **80**, 21 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00249-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00249-3)]
- [2] Z. Yang, J. Zhang, M.C.W. Kinetner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, and J. Liu, *Chem. Rev.*, **111**, 3577 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100290v>]
- [3] I. Kim, J. Y. Park, C. H. Kim, J. W. Park, J. P. Ahn, J. H. Ahn, K. W. Kim, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **301**, 332 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.120>]
- [4] H. Pan, Y. S. Hu, and L. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2338 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE40847G>]
- [5] C. W. Park, H. S. Ryu, K. W. Kim, J. H. Ahn, J. Y. Lee, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **165**, 450 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.083>]
- [6] Y. X. Wang, W. H. Lai, S. L. Chou, H. K. Liu, and S. X. Dou, *Adv. Mater.*, **32**, 1903952 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201903952>]

- [7] T. Zhu, X. Dong, Y. Liu, Y. G. Wang, C. Wang, and Y. Y. Xia, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 5263 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00953>]
- [8] Z. Wen, J. Cao, Z. Gu, X. Xu, F. Zhang, and Z. Lin, *Solid State Ionics*, **179**, 1697 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.070>]
- [9] D. Kumar, S. B. Kuhar, and D. K. Kanchan, *J. Energy Storage*, **18**, 133 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.04.021>]
- [10] S. S. Suh, C. W. Yi, and K. Kim, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **15**, 1 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.5229/JKES.2012.15.1.001>]
- [11] M. Ogawa, K. Yoshida, and K. Harada, *SEI Tech. Rev.*, **74**, 88 (2012).
- [12] G. S. Kim, *Electr. Electron. Mater.*, **30**, 20 (2017).
- [13] X. Lu, G. Xia, J. P. Lemmon, and Z. Yang, *J. Power Sources*, **195**, 2431 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.120>]
- [14] L. Ghadbeigi, A. Szendrei, P. Moreno, T. D. Sparks, and A. V. Virkar, *Solid State Ionics*, **290**, 77 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.04.006>]
- [15] X. Lu, G. Li, J. Y. Kim, K. D. Meinhardt, and V. L. Sprenkle, *J. Power Sources*, **295**, 167 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.147>]
- [16] T. Ando, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and A. Hayashi, *Electrochem. Commun.*, **116**, 106741 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106741>]
- [17] G. Yamaguchi and K. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 93 (1968). [DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.93>]
- [18] M. Bettman and C. R. Peters, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1774 (1969). [DOI: <https://doi.org/10.1021/j100726a024>]
- [19] D. Vladikova, *Proc. of the International Workshop "Advanced Techniques for Energy Sources Investigation and Testing"* (Sofia, Bulgaria, 2004) p. 4.
- [20] L. Ghadbeigi, A. Szendrei, P. Moreno, T. D. Sparks, and A. V. Virkar, *Solid State Ionics*, **290**, 77 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.04.006>]
- [21] Y. Sheng, P. Sarkar, and P. S. Nicholson, *J. Mater. Sci.*, **23**, 958 (1988). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01153995>]
- [22] W. I. Archer, R. D. Armstrong, D. P. Sellick, W. G. Bugden, and J. H. Duncan, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2066 (1980). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00550633>]
- [23] X. L. Wei, Y. Xia, X. M. Liu, H. Yang, and X. D. Shen, *Electrochim. Acta*, **136**, 250 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.096>]
- [24] J. R. Dugas, G. Fafilek, and M. W. Breiter, *Solid State Ion.*, **119**, 115 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00492-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00492-5)]
- [25] N. Chawla and M. Safa, *Electronics*, **8**, 1201 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/electronics8101201>]