

비정질 탄소가 제거된 흑연을 이용한 황화물계 전고체 리튬이온전지 음극소재 전기화학적 특성 분석

최재홍* · 오필건*,**,†

*부경대학교 인쇄정보공학과, **부경대학교 스마트그린기술융합공학과
(2021년 11월 10일 접수, 2021년 12월 19일 수정, 2022년 1월 7일 채택)

Analysis of Electrochemical Properties of Sulfide All-Solid-State Lithium Ion Battery Anode Material Using Amorphous Carbon-Removed Graphite

Jae Hong Choi* and Pilgun Oh*,**,†

*Department of Graphic Arts Information Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

**Department of Smart Green Technology Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea

(Received November 10, 2021; Revised December 19, 2021; Accepted January 7, 2022)

초 록

흑연은 낮은 탈/리튬화 전압, 372 mAh/g의 높은 이론 용량, 낮은 가격 및 긴 수명 특성을 가져 지난 30년 동안 리튬이온전지 음극 재료로 활용되었다. 최근 무기 고체 재료로 구성되어 높은 안정성을 가지는 전고체 리튬이온전지는 전기자동차 및 차세대 에너지 저장 장치로 엄청난 주목을 받고 있지만, 전고체 리튬이온전지 시스템에 잘 구동되는 흑연 연구는 부족한 실정이다. 그래서 우리는 탄소재료 표면에 존재하여 저항층으로 작용하는 비정질 탄소를 흑연으로부터 제거하여 흑연의 전기전도도 향상을 통해 황화물계 전고체 전지 음극 흑연 재료의 성능 향상을 유도했다. 400, 500 및 600 °C 공기 열처리된 흑연의 X-ray diffraction (XRD) 분석 결과, (002) 피크 반치폭(FWHM)이 bare 흑연보다 줄어들어 열처리 후 흑연의 결정성이 향상됨을 보였다. 또한 열처리 후 흑연의 결정성이 증가할수록 방전 용량, 초기 쿨롱 효율(ICE) 및 수명 특성이 증가함을 확인했다. 500 °C 공기 열처리 한 흑연의 경우 331.1 mAh/g 및 ICE 86.2%와 10 사이클 수명 측정 후 92.7%의 높은 용량 유지율을 나타내었다.

Abstract

Graphite has been used as an anode material for lithium-ion batteries for the past 30 years due to its low de/lithiation voltage, high theoretical capacity of 372 mAh/g, low price, and long life properties. Recently, all-solid-state lithium-ion batteries (ASSLB), which are composed of inorganic solid materials with high stability, have received great attention as electric vehicles and next-generation energy storage devices, but research works on graphite that works well for ASSLB systems are insufficient. Therefore, we induced the performance improvement of ASSLB anode electrode graphite material by removing the amorphous carbon present in the carbon material surface, acting as a resistive layer from the graphite. As a result of X-ray diffraction (XRD) analysis using heat treated graphite in air at 400, 500, and 600 °C, the full width at half maximum (FWHM) at (002) peak was reduced compared to that of bare graphite, indicating that the crystallinity of graphite was improved after heat treatment. In addition, the discharge capacity, initial coulombic efficiency (ICE) and cycle stability increased as the crystallinity of graphite increased after heat treatment. In the case of graphite annealed in air at 500 °C, the high capacity retention rate of 331.1 mAh/g and ICE of 86.2% and capacity retention of 92.7% after 10-cycle measurement were shown.

Keywords: Graphite, Amorphous carbon, Annealing, All-solid-state lithium-ion batteries (ASSLB)

1. 서 론

리튬이온전지는 가볍고, 높은 에너지 밀도, 고용량 및 고효율 특성

으로 스마트폰, 이동용 전기장치 및 전기자동차에 사용되는 대표적인 에너지 저장 시스템 중 하나이다[1-2]. 휘발성이 높고 가연성인 유기 용매를 전해액으로 사용하는 리튬이온전지는 크기가 작고 메모리 효과 가 거의 없으며 필요할 때마다 충전해도 오랫동안 사용할 수 있는 장점이 있지만, 안전성 문제와 같은 몇 가지 단점을 가지고 있다. 그래서 무기 고체 재료로 구성되어 있고 전기화학적 및 열적 안정성이 증가하고 에너지 및 전력 밀도가 개선된 전고체 리튬이온전지는 에너지 저장을 위한 차세대 장치로 간주된다[3]. 최근 몇 년 동안 이온전도

† Corresponding Author: Pukyong National University
Department of Graphic Arts Information Engineering, Busan 48513, Korea
Tel: +82-51-629-6387 e-mail: poh@pknu.ac.kr

도가 높은 고체 전해질이 보고됨에 따라 전고체 리튬이온전지에 대한 연구가 급격히 증가하는 추세이다[4-5].

지난 30년 동안 리튬이온전지의 상업화 성공을 이끈 이유 중 하나는 낮은 탈/리튬화 전압, 372 mAh/g의 높은 이론 용량, 낮은 가격 및 긴 수명 특성을 가진 흑연을 음극으로 사용한 것이다[6-7]. 전고체 리튬이온전지 음극 연구에 흑연을 이용한 연구는 2000년도 중반부터 보고되었다[8-9]. 하지만 흑연을 이용한 전고체 리튬이온전지 연구 초기에는 새로운 전고체 전해질을 개발 후 성능 평가를 위해 흑연이 음극으로 활용되었으며, 최근에 높은 압력 공정을 통해 흑연끼리 접촉을 증가하여 음극 복합체 내 전기전도도 향상을 통한 흑연의 전기화학 성능 향상 연구가 보고되었을 뿐[10-11], 전고체 전지 시스템에 적합한 흑연 개질 연구는 부족한 실정이다.

탄소소재의 경우 의도치 않게 비정질 탄소가 재료 표면에 흡착되는 일이 흔하며[12], 또한 흑연의 경우 입자크기 및 형태를 균일하게 하는 공정을 통해 추가적으로 표면에 비정질 탄소가 흡착된다[13]. 이러한 비정질 탄소는 음극 전기화학 성능에 몇 가지 문제점을 일으킨다. 첫째로 비정질 탄소는 흑연 음극내 저항층으로 작용하여 흑연-흑연의 이온 및 전기 전도도 감소를 유발한다[14]. 또한 전해액과의 부반응을 유발하여 초기 쿨롱 효율이 낮아지는 원인 중 하나인 지속적인 solid electrolyte interphase (SEI) layer 형성에 관여한다[15]. 액체 전해질을 사용하는 리튬이온전지 연구에서 흑연 표면에 흡착된 비정질 탄소를 제거하는 연구들이 보고되었지만[16], 안정적인 SEI layer 형성에 관해 연구가 집중하였으며[17], 전고체 리튬이온전지 연구에서는 비정질 탄소에 의한 지속적인 부반응을 피하기 위해 graphitic hollow nanocarbon을 사용하는 연구가 보고되고 있다[18].

본 연구에서는 흑연 표면에 있는 저항층 비정질 탄소를 열처리를 통해 제거하여 황화물계 전고체 리튬이온전지 음극복합체의 전기전도도, 초기 충·방전 효율 및 수명 특성을 향상하였다. 비정질 탄소를 제거하기 위해 400 °C, 500 °C 및 600 °C 열처리 온도에 따른 3가지 종류 흑연 샘플을 준비하였으며, XRD 분석결과 비정질 탄소가 제거되어 흑연의 (002) 피크 반치폭이 가장 좁은 500 °C 열처리 한 흑연에서 향상된 초기 충·방전 효율 및 용량유지율을 보였다. 또한 EIS 분석 결과 10 사이클 이후 500 °C 흑연을 이용한 음극 복합체의 직렬 저항(R_s)과 SEI 및 전하 이동의 결합된 저항($R_{SEI}+C_T$)이 가장 낮은 특성을 가졌다. 우리 연구는 비정질 탄소 제거를 통해 황화물계 전고체 리튬이온전지 음극 흑연의 전기화학 성능 향상 방법을 제시한다. 간단한 열처리를 통한 비정질 저항층 제거 방법은 쉽고 저렴하여 열처리 한 흑연을 황화물계 음극 재료로 적용하는 것을 촉진할 것으로 예상된다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 물성분석

15~20 μm 구형화 된 천연 흑연(SG-17, Spherical graphite)를 온도 별(400, 500 및 600 °C)로 공기 중에서 2시간 열처리했다. 흑연의 표면 형상을 확인하기 위해 주사전자현미경(TESCAN, MIRA 3 LMH In-Beam Detector)을 사용하였다. 분석 조건은 In-Beam SE 모드, 전압 3 kV로 하여 분석하였다. Bare 및 열처리 후 흑연의 결합 구조를 측정하기 위해 X-선 회절 분석기(Rigaku, Ultima IV)를 사용하였다. 분석 조건은 Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), 주사 속도는 4.8 °/min, 주사 범위(scan range)는 5~80°로 하여 분석하였다.

2.2. 전기화학적 특성 분석

전고체 리튬이온전지는 다음과 같이 조립했다. 천연 흑연 또는 열처리된 흑연을 고체전해질($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, SE)과 6:4의 중량비로 30분 동안 혼합하여 음극 복합체를 제작하였다. 상대전극으로 Li-In은 3:97의 비율로 섞어준 후 SE를 4:1의 비율로 추가적으로 섞은 후 Li-In-SE를 사용했다. 전고체 전지 cell 조립은 다음과 같이 제작되었다. 먼저, 150 mg $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 전해질을 10 MPa 압력으로 pelletizing (13 mm)하여 전해질 층을 만들었다. 그 다음 전해질층 한 면에 15 mg의 음극 복합체를 균일하게 도포한 후 Ni을 덮었다. 이때 로딩은 11.3 mg/cm이다. 다음으로, 전해질 층의 다른 면에 Li-In을 60 mg을 균일하게 도포한 후 그 위에 Ni 호일을 덮었다. 마지막으로 제작한 cell에 60 MPa의 압력을 가했다. Cell은 Ar 분위기의 글러브박스에서 제작하였다.

제조된 전지는 전압 안정화 후 테스트하였으며, 초기 충·방전 용량은 0.03 C-rate (10.8 mA/g)의 전류를 인가하고, -0.615~0.88 V의 전압 범위에서 테스트하였다. 수명 특성 실험은 0.3 C-rate (1C: 360 mA/g)의 전류를 인가하고, -0.615~0.88 V 전압 범위에서 테스트하였다. 충·방전 1회를 1 사이클로 하고, 10회 동안 진행하였다. 셀의 전기화학적 임피던스 분석은 100 kHz~0.1 Hz의 주파수 범위에서 -0.62 V의 전위에 대해 ± 1 V 범위의 섭동(perturbation)으로 측정했다. 제조된 전지의 성능 실험은 WBCS 3000Le32 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하였으며, CC/CV (constant current/constant voltage) 복합 모드를 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1(a)에서처럼, 흑연 표면에 흡착되어 있는 비정질 탄소는 흑

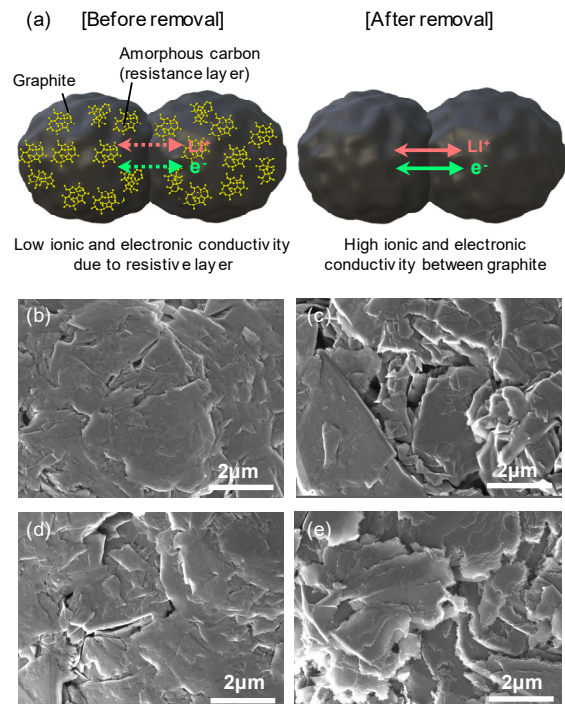


Figure 1. (a) Scheme with improved ionic and electronic conductivity after removal of amorphous carbon, and SEM images of (b) bare, (c) 400 °C annealed, (d) 500 °C annealed and (e) 600 °C annealed graphite surface.

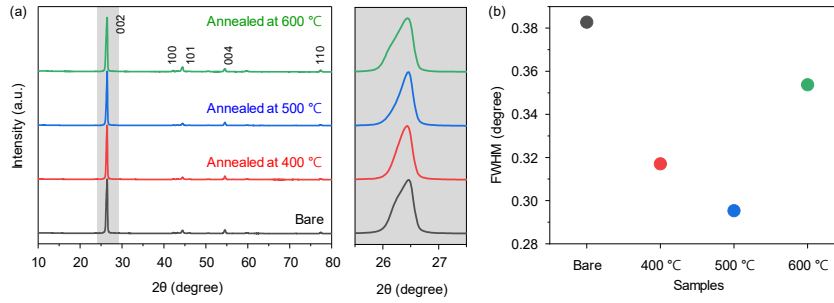


Figure 2. (a) XRD patterns of the bare and annealed graphite with heat temperature. A zoomed-in view of 2 theta (25.5-27.5 degree) is shown in the right panel. (b) FWHM of (002) peak of graphite with different annealed condition.

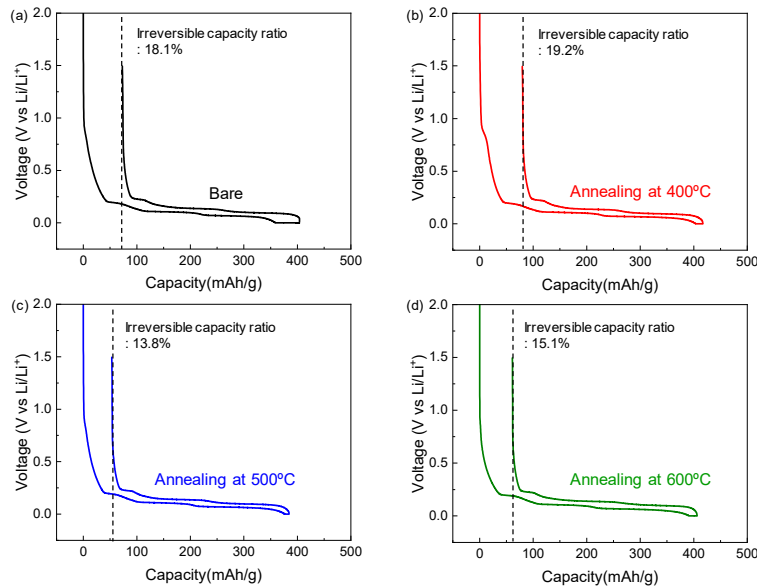


Figure 3. Comparison of the formation potential profile of (a) bare, (b) 400 °C annealed, (c) 500 °C annealed and (d) 600 °C annealed graphite.

연-흑연 내 전기 및 이온 전도도 감소를 유발하므로 다양한 온도의 열처리 공정을 통해 비정질 탄소를 제거하였다[12,16]. Figure 1(b)는 bare 흑연과 비정질 탄소를 400 °C, 500 °C, 600 °C 열처리로 제거한 후 흑연의 SEM image을 나타낸다. 400 °C 및 500 °C 열처리한 흑연의 경우 bare 흑연처럼 가장자리가 열분해된 형상은 발견되지 않았다. 하지만, 600 °C 열처리한 경우 흑연 가장자리가 열분해된 형상을 보여준다. 이러한 형상은 강한 산소 분위기에서 열처리된 흑연의 모습과 유사하다[16]. SEM 분석으로 600 °C 열처리한 흑연 외형 부분만 손상된 것처럼 보이지만, 400 °C 및 500 °C 열처리한 흑연도 SEM 분석으로 관측되지 않은 손상이 있을 수 있다. 또한, 흑연의 모든 영역이 열처리된 것을 고려하면 내부에 있는 그래핀 층도 손상을 받을 수 있기에 XRD 분석으로 열처리 후 흑연의 결정성 향상 및 감소 확인이 필요하다.

열처리 공정을 통해 비정질 탄소를 제거할 수 있지만, 흑연의 손상도 함께 유발할 수 있기 때문에 Figure 2(a)처럼 XRD 분석을 통해 열처리 후 흑연의 결정성을 확인했다. 흑연의 평균 결정 크기(Lc)는 (002) 피크(26.619 degree)의 간격으로 계산할 수 있다[19]. Scherrer 방정식에 의해 (002) 피크의 반치폭이 좁을수록 흑연의 평균 결정 크기는 증가한다[20]. Bare 흑연 및 400 °C, 500 °C 및 600 °C 열처리

Table 1. Charge Capacity, Discharge Capacity and ICE of Bare and Heat Treated Graphite

	Charge capacity (mAh/g)	Discharge capacity (mAh/g)	ICE (%)
Bare	404.0	331.2	81.9
400 °C treated	416.7	337.0	80.8
500 °C treated	384.3	331.1	86.2
600 °C treated	405.9	344.7	84.9

흑연의 (002) 피크 반치폭은 0.382, 0.317, 0.295 및 0.353 degree이다. 전반적으로 열처리를 하면 흑연의 (002) 피크 반치폭이 감소하는 경향을 보인다. 500 °C 열처리 이후 (002) 피크 반치폭이 가장 좁았으며, 이것은 평균 결정 크기가 가장 큰 것을 의미한다.

Bare와 열처리된 흑연을 이용한 전기화학 평가를 보면(Figure 3, Table 1), bare 흑연의 경우 충전용량이 404.0 mAh/g, 방전용량이 331.2 mAh/g이고 쿨롱효율(coulombic efficiency, ICE) 81.9%로 최근 보고되고 있는 음극 복합체 압력을 증가하여 평가한 흑연 결과와 유사한 성능을 보인다[19]. 또한 정전류 충전 구간이 끝나고 정전압 충

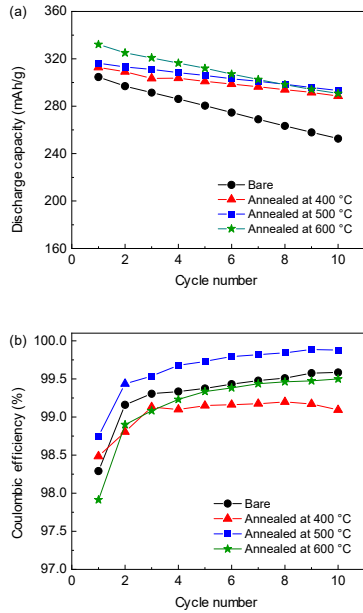


Figure 4. (a) Reversible discharge capacity versus cycle plots of bare, 400 °C annealed, 500 °C annealed and 600 °C annealed graphite at 0.3 C for 10 cycles. (b) Coulombic efficiency for different samples at each cycle.

전 구간에 45 mAh/g이 더 충전되었다. 즉 정전류 충전 구간에서 SOC (State of charge)가 91.1%이고 정전압 충전 구간 SOC는 8.9%이다. Bare 흑연의 경우 정전압 충전 구간이 상대적으로 긴 특성을 보였다. 열처리한 흑연의 경우 전반적으로 bare 흑연보다 충전용량, 방전용량 및 ICE이 높다. 400 °C 열처리한 샘플의 경우, 충전용량이 416.7 mAh/g, 방전용량이 337.0 mAh/g 및 ICE가 80.8%로 bare 흑연보다 방전용량은 증가하였지만, 효율은 유사한 성능을 보여주었다. 500 °C 열처리 한 흑연의 경우 충전용량이 384.3 mAh/g, 방전용량이 331.1 mAh/g 및 ICE 86.2%로 열처리한 샘플들 중 효율이 가장 높다. 500 °C 열처리한 샘플에서 가장 높은 초기효율을 보인 이유는 열처리를 통해 흑연 표면에 있는 비정질 탄소가 제거되어, 비정질 탄소와 고체 전해질의 부반응이 감소된 것으로 사료된다[18]. 또한 정전압 충전 구간에 6.9 mAh/g이 충전되어 정전압 충전 구간 SOC는 1.7%로 상당히 낮았다. 정전압 충전 구간이 짧은 이유는 열처리 동안 흑연의 손상 없이 비정질 탄소가 가장 잘 제거되었기 때문이라고 사료된다[21]. 한편 600 °C로 열처리한 흑연의 경우도 충전용량이 405.9 mAh/g, 방전용량이 344.7 mAh/g 및 ICE가 84.9%로 초기 충·방전 결과에서 bare 흑연보다 향상된 전기화학 성능을 보여준다. 즉 열처리를 하면 비정질 탄소가 제거되어 정전압 충전 구간이 짧아져서 정전압 충전 구간 SOC가 낮아지고 방전용량 및 효율이 증가하는 효과를 가지게 된다.

Figure 4(a)처럼, bare 흑연 및 열처리한 흑연의 수명 특성은 0.3 C-rate (1C: 360 mAh/g), 10회 충·방전으로 평가되었다. Bare 흑연의 경우 1 사이클 때 방전용량이 304.6 mAh/g이지만, 사이클이 증가할 때마다 방전 용량이 약 5.2 mAh/g 감소하여 10 사이클 때 방전용량이 252.6 mAh/g 및 용량 유지율이 82.9%이다. 열처리한 샘플의 경우 전반적으로 10 사이클 이후 방전 용량 및 용량 유지율이 bare 흑연보다 높았다. 400 °C 열처리 흑연의 경우 1 사이클 방전용량이 312.8 mAh/g 이고 10 사이클 일 때 방전용량이 288.6 mAh/g 및 용량 유지율이

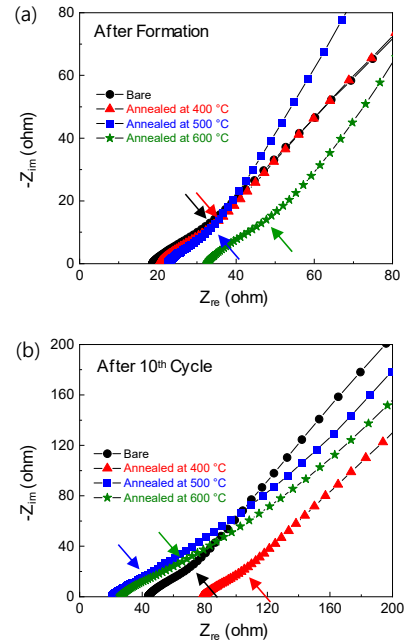


Figure 5. EIS spectra of bare and annealed graphite after (a) formation and (b) 10th cycle. Points corresponding to $R_{SEI} + C_T$ are indicated by arrows.

92.2% 이다. Bare 흑연보다 1 사이클 방전용량이 36 mAh/g 높고 10 사이클 이후 유지율도 9.3% 증가하였다. 500 °C 열처리 흑연의 경우 1 사이클 방전용량이 316.2 mAh/g이고 10 사이클 일 때 방전용량이 293.4 mAh/g 및 용량 유지율이 92.7%이다. 600 °C 열처리한 흑연의 경우도 1 사이클 때 방전용량이 332 mAh/g으로 향상된 용량을 보여 주지만 10 사이클 때 용량이 290.8 mAh/g로 유지율이 500 °C 보다 낮은 87.6%이다. 즉 bare 흑연과 열처리한 흑연의 수명 특성 평가 결과 열처리 후 대부분 용량 유지율이 향상하지만 흑연의 평균 결정 크기가 가장 컸는 500 °C 열처리 흑연에서 가장 높은 방전용량과 용량 유지율 특성을 보였다. (002) 피크 반치폭이 가장 좁은 500 °C 열처리 흑연의 XRD 분석 결과를 고려하면, 비정질 탄소가 가장 많이 제거된 500 °C 열처리 흑연에서 고체 전해질 부반응이 감소하여 낮은 용량 감소가 일어난 것으로 사료된다. Formation 평가에서 사이클 평가로 C-rate가 0.03C에서 0.3C로 증가할 때 bare, 400 °C, 500 °C 및 600 °C 열처리 흑연의 용량 감소는 각각 99, 72, 68 및 12 mAh/g으로 600 °C 열처리 흑연의 용량 감소가 가장 적은 특성을 보여주었지만, 10 사이클 이후 용량 유지율은 500 °C 열처리 흑연이 92.7%로 가장 우수하였다. 또한 Figure 4(b)처럼, 사이클 평가 중 coulombic efficiency는 500 °C 열처리 흑연이 다른 흑연들보다 높은 효율을 지속적으로 보여주었다. 즉, 10 사이클 충·방전 평가 중 Li 소모가 가장 적게 발생하였다.

전극의 작동 및 성능 저하를 추가로 분석하기 위해 Figure 5와 같이 bare, 400 °C, 500 °C 및 600 °C 열처리된 흑연 전극의 formation 및 10 사이클 이후 전기화학 임피던스 분광법[Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)]을 측정하였다. 우리는 단순히 직렬 저항(R_s)과 SEI 및 전하 이동의 결합된 저항($R_{SEI} + C_T$)을 측정했다[22-26]. R_s 는 x 축 절편값으로 cell의 전체 저항을 의미하고, $R_{SEI} + C_T$ 는 반원으로 나타나며 흑연과 전해질의 전하이동저항으로 저항이 낮을수록 전하이동 효율이 높음을 의미한다[22,23]. Figure 5(a)처럼, formation 측정 후

Table 2. R_s and R_{SEI+C_T} of Bare and Heat Treated Graphite after Formation and 10th Cycle

	After formation		After 10 th cycles	
	R_s	R_{SEI+C_T}	R_s	R_{SEI+C_T}
Bare	18.5	32.7	43.9	70.8
400 °C treated	20.3	35.5	78.2	107.5
500 °C treated	22.5	33.6	20.5	40.1
600 °C treated	32.6	49	26	62.7

bare, 400 °C, 500 °C, 600 °C의 R_s 는 각각 18.5 Ω , 20.3 Ω , 22.5 Ω 및 32.6 Ω 으로 bare 흑연의 R_s 이 가장 낮았지만, Figure 5(b)처럼 10 사이클 후 R_s 는 43.9 Ω , 78.2 Ω , 20.5 Ω 및 26.0 Ω 으로 bare 흑연과 400 °C 열처리 흑연의 R_s 는 상대적으로 크게 증가하였다(Table 2). Formation 측정 후 bare, 400 °C, 500 °C, 600 °C의 R_{SEI+C_T} 는 32.7 Ω , 35.5 Ω , 33.6 Ω 및 49.0 Ω 으로 bare 흑연의 R_{SEI+C_T} 가 가장 낮았지만, 10 사이클 후 R_{SEI+C_T} 는 70.8 Ω , 107.5 Ω , 40.1 Ω 및 62.7 Ω 으로 500 °C에서 가장 적은 증가를 보였다. 이는 비정질 탄소가 잘 제거된 500 °C 열처리 흑연의 경우 사이클 동안 상대적으로 적은 양의 SEI layer 형성이 되었음을 의미한다[27].

4. 결 론

본 연구에서는 흑연 표면에 있는 비정질 탄소를 공기 열처리로 제거하여 황화물계 전고체 리튬이온전지 음극 복합체의 전기화학 성능 평가를 조사하였다. 400 °C, 500 °C 및 600 °C 열처리 한 흑연을 이용하여 음극 소재로 준비하였다. 열처리 후 SEM 분석 결과 600 °C 열처리 조건은 흑연 가장자리에 손상을 주었지만, 400 °C 및 500 °C 열처리 한 흑연의 경우 bare 흑연과 유사하였다. XRD 분석을 통해 (002) 피크 반치폭을 분석한 결과 열처리 한 흑연의 반치폭이 bare 흑연보다 반치폭이 좁았으며 이는 열처리 후 흑연의 결정성 향상을 의미한다. 그리고 비정질 탄소가 제거된 흑연의 경우 향상된 전기전도도, 초기 충·방전 효율 및 수명 특성을 보였다. 500 °C 열처리 한 흑연은 0.03 C-rate의 초기 충·방전 결과 86.2%의 우수한 초기 충·방전 효율을 보였고 0.3 C-rate의 10회 사이클 평가 결과 92.7%의 향상된 유지율을 보였다. 또한 EIS 분석 결과 10회 사이클 충·방전 후 가정 적은 양의 SEI layer 형성이 되었음을 확인하였다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2020년)에 의하여 연구되었음.

References

- J.-M. Tarascon and M. Armand, Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries, *Nature*, **414**, 359-367 (2001).
- M. Armand, and J.-M. Tarascon. Building Better Batteries, *Nature*, **451**, 652-657 (2008).
- J. Janek and W. G. Zeier, A Solid Future for Battery Development, *Nat. Energy*, **1**, 1-4 (2016).
- W. Zhang, D. A. Weber, H. Weigand, T. Arlt, I. Manke, D. Schröder, R. Koerver, T. Leichtweiss, P. Hartmann, and W. G. Zeier, Interfacial Processes and Influence of Composite Cathode Microstructure Controlling the Performance of All-Solid-State Lithium Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 17835-17845 (2017).
- F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Design of Composite Positive Electrode in All-Solid-State Secondary Batteries with $Li_2S-P_2S_5$ Glass-Ceramic Electrolytes, *J. Power Sources*, **146**, 711-714 (2005).
- D. Bresser, K. Hosoi, D. Howell, H. Li, H. Zeisel, K. Amine, and S. Passerini, Perspectives of Automotive Battery R&D in China, Germany, Japan, and the USA, *J. Power Sources*, **382**, 176-178 (2018).
- D. Andre, H. Hain, P. Lamp, F. Maglia, and B. Stiaszny, Future High-Energy Density Anode Materials from an Automotive Application Perspective, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 17174-17198 (2017).
- K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, H. Sasaki, S. Kondo, M. Watanabe, M. Murayama, and R. Kanno, Solid-State Lithium Battery with Graphite Anode, *Solid State Ion.*, **158**, 269-274 (2003).
- Y. Seino, K. Takada, B.-C. Kim, L. Zhang, N. Ohta, H. Wada, M. Osada, and T. Sasaki, Synthesis of Phosphorous Sulfide Solid Electrolyte and All-Solid-State Lithium Batteries with Graphite Electrode, *Solid State Ion.*, **176**, 2389-2393 (2005).
- K. Kuratani, A. Sakuda, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, Elucidation of Capacity Degradation for Graphite in Sulfide-Based All-Solid-State Lithium Batteries: A Void Formation Mechanism, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 5472-5478 (2020).
- G. Maresca, A. Tsurumaki, N. Suzuki, T. Tsujimura, Y. Aihara, and M. Assunta Navarra, Improvement of Graphite Interfacial Stability in All-Solid-State Cells Adopting Sulfide Glassy Electrolytes, *ChemElectroChem*, **8**, 689-696 (2021).
- J. H. Choi, J. Lee, S. M. Moon, Y.-T. Kim, H. Park, and C. Y. Lee, A Low-Energy Electron Beam Does Not Damage Single-Walled Carbon Nanotubes and Graphene, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4739-4743 (2016).
- W. Zhou, Y. Ikuhara, W. Zhao, and J. Tang, A Transmission Electron Microscopy Study of Amorphization of Graphite by Mechanical Milling, *Carbon*, **33**, 1177-1180 (1995).
- Z. Špitalský, C. A. Krontiras, S. N. Georga, and C. Galiotis, Effect of Oxidation Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Mechanical and Electrical Properties of Their Epoxy Composites, *Compos. Part A Appl. Sci.*, **40**, 778-783 (2009).
- J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, and D. Bresser, The Success Story of Graphite as a Lithium-Ion Anode Material-Fundamentals, Remaining Challenges, and Recent Developments Including Silicon (Oxide) Composites, *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 5387-5416 (2020).
- E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, and A. Melman, Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries Chemically: Bonded Solid Electrolyte Interface and Nanochannel Formation, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L4 (1996).
- T. Placke, V. Siozios, R. Schmitz, S. Lux, P. Bieker, C. Colle, H.-W. Meyer, S. Passerini, and M. Winter, Influence of Graphite Surface Modifications on the Ratio of Basal Plane to "Non-Basal Plane" Surface Area and on the Anode Performance in Lithium Ion Batteries, *J. Power Sources*, **200**, 83-91 (2012).
- S. W. Park, G. Oh, J. W. Park, Y. C. Ha, S. M. Lee, S. Y. Yoon, and B. G. Kim, Graphitic Hollow Nanocarbon as a Promising Conducting Agent for Solid-State Lithium Batteries, *Small*, **15**,

- 1900235 (2019).
19. R. Siburian, H. Sihotang, S. L. Raja, M. Supeno, and C. Simanjuntak, New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets, *Orient. J. Chem.*, **34**, 182-187 (2018).
 20. H. M. Albetran, Structural Characterization of Graphite Nanoplatelets Synthesized from Graphite Flakes, *Preprints*, 2020080325 (2020).
 21. J. Shin, W.-H. Ryu, K.-S. Park, and I.-D. Kim, Morphological Evolution of Carbon Nanofibers Encapsulating Snco Alloys and Its Effect on Growth of the Solid Electrolyte Interphase Layer, *ACS Nano*, **7**, 7330-7341 (2013).
 22. P. L. Moss, G. Au, E. J. Plichta, and J. P. Zheng, An Electrical Circuit for Modeling the Dynamic Response of Li-Ion Polymer Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A986 (2008).
 23. J. Islam, H. Shao, M. M. R. Badal, K. M. Razeeb, and M. Jamal, Pencil Graphite as Electrode Platform for Free Chlorine Sensors and Energy Storage Devices, *PloS one*, **16**, e0248142 (2021).
 24. V. Watson, Y. Yeboah, M. Weatherspoon, J. Zheng, and E. E. Kalu, Preparation of Encapsulated Sn-Cu@Graphite Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, 7968-7988 (2018).
 25. J. Landesfeind, A. Eldiven, and H. A. Gasteiger, Influence of the Binder on Lithium Ion Battery Electrode Tortuosity and Performance, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1122 (2018).
 26. S. Ni, X. Lv, J. Zhang, J. Ma, X. Yang, and L. Zhang, The Electrochemical Performance of Lithium Vanadate/Natural Graphite Composite Material as Anode for Lithium Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, **145**, 327-334 (2014).
 27. Y. Son, T. Lee, B. Wen, J. Ma, C. Jo, Y.-G. Cho, A. Boies, J. Cho, and M. De Volder, High Energy Density Anodes Using Hybrid Li Intercalation and Plating Mechanisms on Natural Graphite, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 3723-3731 (2020).

Authors

Jae Hong Choi; Ph.D., Research Professor, Department of Graphic Arts Information Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; critical316@naver.com

Pilgun Oh; Ph.D., Professor, Department of Graphic Arts Information Engineering, Pukyong National University, Busan 48513, Korea; poh@pknu.ac.kr