

전고체전지용 붕산염 유리 세라믹 고체 전해질의 조성비에 따른 소결 특성 연구

이정민¹, 정동석¹, 강성현¹, Tirtha Raj Acharya², 최은하², 신원호¹ 

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 광운대학교 전자바이오횢리학과

Sintering Behavior of Borate-Based Glass Ceramic Solid Electrolytes for All-Solid Batteries

Jeong Min Lee¹, Dong Seok Cheong¹, Sung Hyun Kang¹, Tirtha Raj Acharya², Eun Ha Choi², and Weon Ho Shin¹

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01890, Korea

² Department of Electrical and Biological Physics, Kwangwoon University, Seoul 01890, Korea

(Received May 7, 2024; Revised May 13, 2024; Accepted May 14, 2024)

Abstract: The expansion of lithium-ion battery usage beyond portable electronic devices to electric vehicles and energy storage systems is driven by their high energy density and favorable cycle characteristics. Enhancing the stability and performance of these batteries involves exploring solid electrolytes as alternatives to liquid ones. While sulfide-based solid electrolytes have received significant attention for commercialization, research on amorphous-phase glass solid electrolytes in oxide-based systems remains limited. Here, we investigate the glass transition temperatures and sintering behaviors by changing the molecular ratio of $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ in borate glass comprising $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ system. The glass transition temperature is decreasing as increasing the amount of Li_2O . When we sintered at 450°C , just above the glass transition temperature, the samples did not consolidate well, while the proper sintered samples could be obtained under the higher temperature. We successfully obtained the borate glass ceramics phases by melt-quenching method, and the sintering characteristics are investigated. Future studies could explore optimizing ion conductivity through refining processing conditions, adjusting the glass former-to-modifier ratio, and incorporating additional Li salt to enhance the ionic conductivity.

Keywords: Glass ceramics, Glass transition temperature, Sintering, All solid state lithium batteries

최근에 기존의 화석연료를 대신할 수 있는 에너지원에 대한 급격한 관심과 함께, 이차전지에 대한 여러 기술들도 관심을 받고 있다. 이러한 이차전지는 포터블 디바이스뿐

만 아니라, 전기차, 에너지 저장 시스템(energy storage system) 등에도 적극적으로 도입되고 있다 [1]. 현재 사용되는 이차전지는 액체 전해질을 사용한 리튬이온전지로서, 높은 이온 전도도에 따른 우수한 특성 및 상업적 생산이 가능하다는 장점을 갖는다 [2]. 하지만 유기계 액체 전해질은 전해질의 누수에 따른 발화/폭발에 대한 위험이 존재하여, 전기차 및 휴대폰 사고에 의한 인명피해가 다수 존재해 왔다 [3-5]. 이러한 문제를 해결하기 위해 액체 전해

✉ Weon Ho Shin; weonho@kw.ac.kr

Jeong Min Lee and Dong Seok Cheong contributed equally.

Copyright ©2024 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.

질을 고체 전해질로 대체한 전고체전지(all solid state lithium battery, ASSLB)에 대한 관심이 높아지고 있다 [6]. 전고체전지는 적층화를 통해 전지의 부피를 크게 감소시킬 수 있어 에너지 밀도를 높일 수 있는 장점이 있다 [7,8]. 또한, 고체 전해질을 사용하는 전고체전지는 높은 안정성을 가지며, 리튬 전극 대비 전기화학적 안정성 범위도 5 V까지 확장할 수 있어 고전압용 양극 소재를 적용할 수 있다 [9]. 현재까지 연구되고 있는 고체 전해질은 크게 황화물계, 고분자계, 산화물계로 구분된다. 황화물계는 높은 이온 전도도를 나타내기 때문에 가장 유망한 고체 전해질로 다수의 산업계에서 양산을 위한 기술 개발을 진행하고 있으나, 수분과의 높은 반응성으로 인해 대기 안정성이 떨어져서 공정 비용이 많이 발생한다는 단점이 있다 [10,11]. 고분자계는 형상 제어가 용이하고 가격적으로 저렴하다는 장점이 존재하나, 전해질 내의 리튬의 이동도가 떨어지며, 작동 온도 범위가 상대적으로 좁다는 단점이 있다 [12]. 산화물계 고체 전해질은 황화물계 대비 상대적으로 낮은 이온 전도도를 나타내지만, 화학적 안정성이 우수하고 리튬 금속과의 안정성이 높으며, 단순한 공정을 활용할 수 있어서 차세대 전고체전지로의 가능성이 높은 고체 전해질이라고 할 수 있다 [11]. 대표적인 산화물계 고체 전해질은 가넷형(garnet), 나시콘형(NASICON), 리시콘형(LISICON), 페로브스카이트형(perovskite) 등으로, 높은 결정성을 기반으로 격자 내의 리튬 이온의 이동이 원활하여 상대적으로 높은 이온 전도도($\sim 10^{-3}$ S/cm)를 나타낸다 [13]. 하지만 상기의 결정질 고체 전해질은 높은 이온 전도도를 구현하기 위해 1,000°C 정도의 높은 소결 온도가 필요하며, 해당 온도 대역에서 양극 활물질의 분해 또는 전해질과의 반응으로 인해 셀을 제작하는 데 어려움이 있다 [14]. 따라서 낮은 온도에서 소성이 가능하고 공기 안정성이 우수한 고체 전해질 소재의 개발이 필요한 시점이다. 유리상의 세라믹 고체 전해질은 비정질 구조를 갖고 있으므로, 불규칙 망목상 구조(random network structure)를 갖는다. 과거에는 유리가 단순히 비정질 상을 갖는 세라믹 물질에 대해서만 정의되었지만, 최근에는 이와 더불어 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)를 갖는 세라믹 물질로의 그 정의가 확대되었다 [15]. 유리상을 형성하기 위해서는 유리 형성제(glass former), 유리 개질제(glass modifier), 중간물(intermediate)이 필요하다. 유리 형성제는 유리 형성에 필수적인 산화물로서 SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 등이 이에 속하고 [16], 유리 개질제는 유리 형성제와 일정 비로 함께 용융되어 유리를 온도에서 형성하기 쉽게 하지만, 사용환경에서 화학적 반응성을 증가시키며 유리 망목 구조를 부분적으로 수정하는 재료가 되며 Li_2O , Na_2O ,

CaO 등의 재료가 활용된다. 그리고 Al_2O_3 와 같이 그 자체로 유리를 형성하지 않지만, 유리 형성제에 첨가될 때 망목에 통합되는 물질을 중간물이라 한다 [17]. 유리 전해질은 산화환원 안정성이 우수하고 전기 전도도에 대한 전자의 기여도가 약하며 다양한 조성에 대해서 형성과 합성이 용이하다 [18]. 유리 형성제의 종류에 따라 B_2O_3 의 경우는 붕산염 유리(borate glass), SiO_2 의 경우에는 규산염 유리(silicate glass) 등의 다양한 물성을 갖게 되는데, 붕산염 유리는 규산염 유리에 비해 용점이 낮고 더 높은 이온 전도성을 가지므로 B_2O_3 를 유리 형성제로 사용한다면 높은 이온 전도도를 구현할 수 있다 [18]. 또한, 이온 전도체로서의 유리는 기존의 결정질 고체 전해질의 이온 전도 메커니즘 [19]과는 다소 다른 메커니즘을 갖는다. 유리 전해질에서의 이온 전도 메커니즘은 Cluster by-pass model, Dynamic structural model 등의 다양한 이온 전도 모델이 제시되어 있다 [20,21]. 유리 전해질 연구 초기에, 붕산염 기반 유리 전해질의 이온 전도도와 관련된 연구에서는 200°C에서 약 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 가진다고 언급한다 [22]. 또한, 최근 유리 세라믹 펠렛의 이온 전도성을 확인한 연구에서는 약 3.075×10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 가지며 이때 비정질 펠렛의 이온 전도도는 10^{-6} S/cm로 더 낮은 전도도를 나타낸다. 이러한 결과는 결정화된 유리 세라믹 펠렛과 비정질 펠렛을 비교했을 때 결정화된 펠렛에서 비가교 산소(non-bridging oxygen)가 증가했기 때문에 이온 전도도가 높아진 것으로 확인할 수 있다. 즉 유리 기반의 전해질의 이온 전도도를 개선하기 위해서는 비가교 산소를 증가시키는 것이 필요하다 [17]. 따라서 높은 이온 전도도를 지니면서 저온 소성이 가능한 유리 세라믹 고체 전해질 조성에 대한 기초 연구가 필요한 시점이며, 본 논문에서는 전고체전지용 붕산염 유리의 유리 개질제와 유리 형성제의 조성비에 따른 유리 전이 온도의 변화와 더불어 소결 특성에 대한 연구를 수행하였다. 이온 전도성을 가지는 유리 세라믹은 $40\text{Li}_2\text{O}-52\text{B}_2\text{O}_3-8\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성을 기반으로 유리 전이 온도 저감을 위해 유리 개질제의 함량을 증가시키면서 연구를 수행하였다.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (LBA) 분말은 Li_2O (Sigma Aldrich, 97%), B_2O_3 (Sigma Aldrich, 99.98%), Al_2O_3 (Junsei, 99.0%)를 전구체 물질로 사용하였다. Li_2O 과 B_2O_3 의 몰비에 맞게 물질의 무게를 측정 후 분말의 균일한 입자 크기와 혼합을 위해 볼밀링(Hantech, HSPM-1.5)으로 400 rpm에서 1시간 동안 밀링했다. 이후 300 μm 의 시브를 통해 분말을 걸러준 뒤 혼합된 분말을 대기 분위기 하에서 알루미늄 도가니에 1,000°C 30분 동안 용융 후 철판에 melt quenching하여 급속도로 냉각시켰다. 철판에 형성된 유

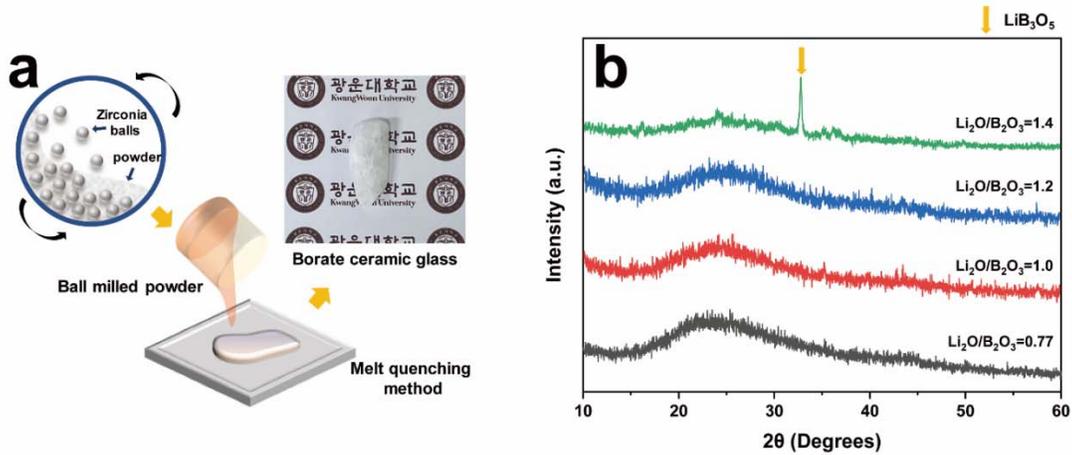


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the experimental processes to obtain borate ceramic glass via melt-quenching process and (b) XRD patterns of the prepared samples by varying $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mole ratio.

리 조각을 다시 분쇄하여 고운 분말로 만들었다. 분말을 600 bar의 압력에서 16 mm 직경의 펠렛으로 콜드 프레싱한 뒤 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77, 1.0, 1.2, 1.4인 샘플을 450°C, 500°C, 550°C의 온도로 6시간 동안 소결하였다 (승온 속도 3°C/분). 엑스선 회절(X-ray diffraction, XRD, Bruker, D8 Advance) 분석을 통해 구조를 확인하였고, 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeters, DSC, Mettler Toledo, TGA/DSC 1)로 조성비에 따른 유리 전이 온도를 파악하였다.

그림 1(a)는 유리 세라믹 고체 전해질 제조에 대한 모식도이다. 이는 몰비율에 맞게 무게를 측정된 분말을 지르코니아 볼과 밀링한 후, 혼합된 분말을 melt quenching하여 철판에 유리상 벌크를 형성한 것이다. 이를 통해 그림 1(a) 우측 상단과 같이 붕산염 유리상을 성공적으로 합성하였다. 그림 1(b)는 melt-quenching된 벌크 샘플을 분쇄한 분말들에 대한 XRD 패턴이다. $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77, 1.0, 1.2일 때는 대체적으로 결정화 피크 없이 비정질 구조의 단범위의 규칙성을 갖는 넓은 피크로 존재하며 이는 완전한 비정질 특성을 나타낸다. 이는 본 연구에서 수행한 melt quenching 합성법으로 원하는 유리상을 합성할 수 있음을 나타낸다. 하지만 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1.4인 샘플의 경우, 넓은 피크의 XRD 패턴이 완화되었으며, 33°에서 LiB_3O_5 (PDF#50-0061)의 날카로운 피크가 검출된 것을 확인할 수 있다. 이는 유리 개질제의 함량이 일정 비율 이상 되었을 때 초과량의 부분에서 LiB_3O_5 결정상이 형성된 것이다 [23]. 따라서 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1.2 이하에서는 완전한 유리상이 형성되는 반면, 그 이상의 몰비에서는 일부 결정상이 형성된다는 것을 확인할 수 있다. 합성된

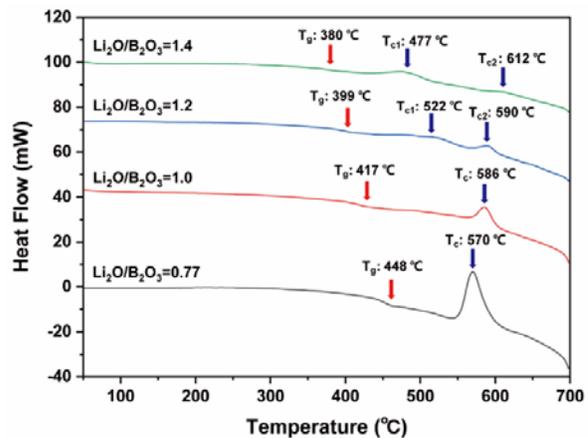


Fig. 2. DSC spectrum of the prepared samples by varying $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mole ratio.

조성의 유리 전이 온도 변화를 파악하기 위해 DSC 분석을 통해 유리 전이 온도와 결정화 온도를 분석하였다.

그림 2는 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비에 따른 DSC 분석 결과 그래프이다. 유리 개질제인 Li_2O 의 비율이 증가할수록 유리 전이 온도가 점차 낮아지는 경향성을 보인다. $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77, 1.0, 1.2, 1.4일 때 각각의 유리 전이 온도가 448°C, 417°C, 399°C, 380°C로 측정되었다. Li_2O 는 망목상 구조에 자유 산소를 제공하여 유리 네트워크 구조의 붕소 대비 산소의 비율(O/B)을 증가시키며, BO_4 다면체들의 가교 산소(bridging oxygen)를 일부 비가교 산소로 바꾸게 된다 [24]. 상대적으로 약한 결합력을 갖는 비가교 산소가 전체 망목에서 차지하는 비율이 Li_2O 의 증가에 의해 늘어나게 되므로 유리 전이 온도가 낮아지는 것이라고 판

단할 수 있다. 즉 Li_2O 의 증가는 유리의 활성화 에너지와 유리 용융물의 점도를 감소시켜서 결정상을 석출할 가능성을 높인다 [25,26]. 또한, 결정화 온도의 경우에 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77, 1.0일 때는 각각 570°C , 586°C 로 측정되었다. 그러나 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1.2일 때는 522°C , 590°C 로, $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1.4일 때는 477°C , 612°C 로 결정화 온도와 관련된 피크가 두 개로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 Li_2O 의 함량이 증가함에 따라서 다른 종류의 결정상이 생성되는 것이라고 추측된다. 따라서 성공적으로 유리상을 제조한 것을 확인하였고, 유리 개질제의 함량이 증가할수록 유리 전이 온도가 낮아지는

것을 확인할 수 있었다. 이후의 연구를 위해 제조된 분말들의 소결을 위해 유리 전이 온도와 결정화 온도 사이인 450°C , 500°C , 550°C 에서의 소결을 진행하고 조성에 따른 소결체 변화를 관찰하였다.

그림 3(a)는 본 연구에서 유리상의 분말을 소결한 소결체의 사진이다. 500°C 과 550°C 에서 소결한 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77인 샘플의 경우 소결체가 수축되며 잘 소결이 된 것을 알 수 있으나, 나머지 샘플의 경우는 고강도의 소결체가 형성되지 않아 소결이 성공적으로 진행되지 않음을 알 수 있었다. 표 1은 각 온도에서 소결된 소결체의 겉보기 밀도를 나타낸다. 소결체의 밀도를 분석하였을 때

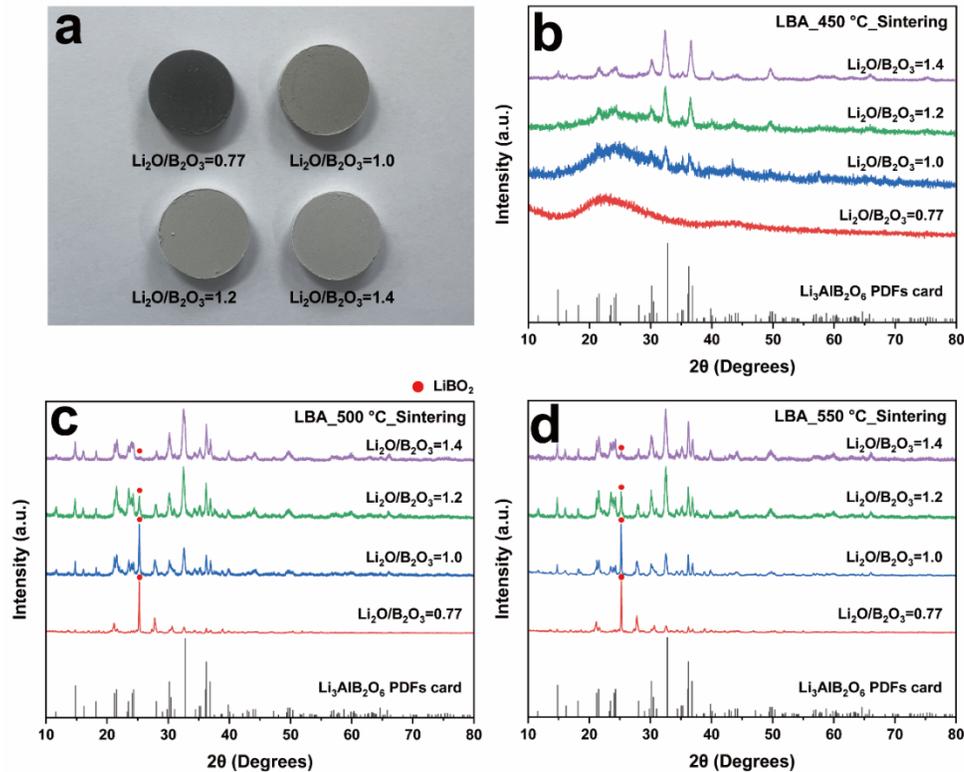


Fig. 3. (a) Photograph of sintered samples, (b~d) XRD spectrum of the sintered samples for the sintering temperature of (b) 450°C , (c) 500°C , and (d) 550°C .

Table 1. Densities of sintered samples by varying $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mole ratio.

	$\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=0.77$	$\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=1.0$	$\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=1.2$	$\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=1.4$
450°C	-	-	-	-
500°C	2.050 g/cm^3	1.679 g/cm^3	1.603 g/cm^3	1.562 g/cm^3
550°C	2.051 g/cm^3	1.682 g/cm^3	1.613 g/cm^3	1.578 g/cm^3

- The sample sintered at 450°C does not sinter well.

$\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77의 경우를 제외하고는 비율 간의 큰 차이가 없는 것을 통해서 소결이 잘 이루어지지 않음을 확인했다. 따라서 해당 샘플에 대해서 결정 특성을 확인해 보기 위해 소결체를 분쇄하여 XRD 분석을 진행하였다. 그림 3(b)~(d)는 각각 450°C, 500°C, 550°C로 모든 비율에 대한 소결 이후의 XRD 결과이다. 450°C에서 소결한 펠렛은 모든 조성이 제대로 소결되지 않았다. 그림 3(b)에서 Li_2O 의 비율이 점점 증가할수록 비정질상이 완화되면서 결정상이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 이때 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77일 때는 결정상 형성 없이 넓은 피크가 형성된 것을 보이며 나머지 비율에서는 $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ 의 두드러진 결정 피크가 같이 구성된다. 이는 앞선 DSC 결과인 Li_2O 비율의 증가에 따라 더 낮은 유리 전이 온도를 가지는 것과 유사한 경향성을 가진다. 그림 3(c)를 보면 450°C와는 다르게 완전한 결정상이 형성되었으며 대부분의 피크는 $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ 로 구성되어 있지만, 25°에서 LiBO_2 (ICDD-16568)의 두드러진 피크가 형성되었다. 이때 비율이 증가할수록 25°에서 LiBO_2 피크의 크기는 점점 작아지는데 이는 Li_2O 의 비율이 증가하면서 B_2O_3 의 비율은 감소했기에 나타나는 결과로 추측된다 [16]. 반면, 33°에서 $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ 의 피크의 경우 Li_2O 의 비율이 증가할수록 피크의 크기가 커지는 것을 관찰할 수 있다. $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77일 때는 $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ 의 상을 형성하기에 Li_2O 의 양이 충분하지 않았지만, Li_2O 의 함량이 증가할수록 완전한 상을 형성할 수 있기 때문에 해당 결정상 피크가 두드러진다. 또한, 그림 3(d)의 550°C에서 소결을 한 결과, 500°C에서 소결한 것과 동일하게 Li_2O 함량이 증가할수록 25°에서의 LiBO_2 결정상 피크는 점점 감소하고 33°에서의 $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ 결정상 피크는 점점 크게 형성되는 것을 XRD 패턴을 통해서 확인할 수 있다. 또한, 앞선 DSC 결과를 통해서 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 1.2, 1.4일 때 추가적인 결정화 온도 피크를 관찰할 수 있었다. 이는 Li_2O 함량이 가장 적을 때는 LiBO_2 의 결정 피크가 크게 나타나지만, Li_2O 의 함량이 증가하면서 모 조성의 성분과 혼합되는 비율이 증가하게 되어 $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ 의 결정성분이 크게 나타나는 것으로 확인된다. 따라서 $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 0.77일 때 결정상이 잘 형성되지 않으며 밀도가 높게 나왔고, 몰비율에 따라 유리 개질제가 유리 형성제보다 더 많이 첨가될 경우에 비정질상이 아닌 결정상으로의 형성이 우세해진다.

결론적으로, 본 연구에서는 고상법을 통해 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리를 합성하였다. XRD 분석을 통해 원하는 상을 갖는 유리를 합성했음을 확인하였으며, 이때 유리 개질제의 함량이 일정 비율 이상이 되었을 때 초과량의 부분에서 LiBO_2 결정상이 형성되었다. 그리고 DSC 분석을 통해

$\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 의 몰 비율이 증가할수록 낮은 유리 전이 온도를 갖게 됨을 확인하였고, 이는 더 많은 Li_2O 에 기인한 유리의 망목 구조가 가교산소에서 비가교 산소로 바뀌어 감에 따른 약한 결합력과 관련이 있다고 추정된다 [26]. 마지막으로 DSC 결과를 통한 소결을 통해 유리 개질제의 비율이 늘어날수록 밀도와 같은 소결체의 특성에는 좋지 않다고 판단된다. 이러한 비가교 산소의 약한 결합을 리튬이온의 경로로 사용할 수 있다고 생각하며, 이러한 방향으로의 연구는 다양한 유리 형성제를 섞어서 혼합 음이온 효과 (mixed anion effect)를 유도해 볼 수 있다 [27,28]. 유리 전해질은 다른 전해질보다 리튬 이온 확산이 느리므로 리튬 확산을 늘려야 한다 [29]. 이를 해결하기 위한 할라이드 계열의 추가적인 리튬염 첨가는 화학적으로 안정하여 합성 중에 분해되지 않고 이동성 있는 리튬 이온의 양을 늘려서 이온 전도도를 개선시킬 수 있다 [30,31]. 향후, 본 소결체에 대한 이온 전도도 분석과 더불어 할라이드 계열의 원소를 첨가를 통해 저온 소결이 가능하면서 고전도성의 유리 세라믹 고체 전해질을 개발하고자 한다. 또한, 양극과의 반응성 조사를 통해 개발된 소재에 대한 안정성 및 적용 가능성에 대해 고찰하고자 한다.

ORCID

Weon Ho Shin

<https://orcid.org/0000-0003-0487-5480>

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 한국산업기술진흥원 산업혁신인재성장지원사업(P0012451), 과학기술정보통신부 한국연구재단 기초연구사업(RS-2023-00222124, NRF-2022R1A2C1010617) 및 2024년도 광운대학교 우수연구자 지원 사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] J. S. Kim, G. Yoon, S. Kim, S. Sugata, N. Yashiro, S. Suzuki, M. J. Lee, R. Kim, M. Badding, Z. Song, J. M. Chang, and D. Im, *Nat. Commun.*, **14**, 782 (2023). doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36401-7>
- [2] L. Xu, S. Tang, Y. Cheng, K. Wang, J. Liang, C. Liu, Y. C. Cao, F. Wei, and L. Mai, *Joule*, **2**, 1991 (2018). doi: <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.009>
- [3] K. Rai and S. Kundu, *Ceram. Int.*, **46**, 23695 (2020).

- doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.143>
- [4] J. A. Dias, S. H. Santagneli, and Y. Messaddeq, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 26518 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07385>
- [5] M. Henriksen, K. Vaagsaether, J. Lundberg, S. Forseth, and D. Bjerketvedt, *J. Power Sources*, **506**, 230141 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230141>
- [6] M. Balaish, J. C. Gonzalez-Rosillo, K. J. Kim, Y. Zhu, Z. D. Hood, and J.L.M. Rupp, *Nat. Energy*, **6**, 227 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-020-00759-5>
- [7] B. Kang, H. Park, S. Woo, M. Kang, and A. Kim, *Ceramist*, **21**, 349 (2018).
doi: <https://doi.org/10.31613/ceramist.2018.21.4.04>
- [8] Y. Chen, Y. Zhao, F. Liu, M. Ding, J. Wang, J. Jiang, P. Boulet, and M. C. Record, *Molecules*, **28**, 229 (2022).
doi: <https://doi.org/10.3390/molecules28010229>
- [9] Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch, Y. S. Hu, H. Li, J. Janek, L. F. Nazar, C. W. Nan, J. Maier, M. Armand, and L. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1945 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1039/C8EE01053F>
- [10] S. Chen, D. Xie, G. Liu, J. P. Mwizerwa, Q. Zhang, Y. Zhao, X. Xu, and X. Yao, *Energy Storage Mater.*, **14**, 58 (2018).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.020>
- [11] M. Shoji, E. J. Cheng, T. Kimura, and K. Kanamura, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52**, 103001 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaf7e2>
- [12] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 223001 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/22/223001>
- [13] R. Wei, S. Chen, T. Gao, and W. Liu, *Nano Sel.*, **2**, 2256 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1002/nano.202100110>
- [14] Y. Wu, S. Wang, H. Li, L. Chen, and F. Wu, *InfoMat*, **3**, 827 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1002/inf2.12224>
- [15] J. Kawamura, R. Asayama, N. Kuwata, and O. Kamishima, *Phys. Solid State Ionics*, **81**, 193 (2006).
- [16] A. Bunde, K. Funke, and M. D. Ingram, *Solid State Ionics*, **105**, 1 (1998).
doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00444-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00444-X)
- [17] R. H. Lee, D. W. Lee, J. K. Lee, K. N. Kim, J. R. Yoon, and S. H. Lee, *J. Energy Storage*, **77**, 110018 (2024).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110018>
- [18] M. A. Salorkar and V. K. Deshpande, *Phys. B*, **627**, 413590 (2022).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413590>
- [19] H. Sun, S. Kang, and L. Cui, *Biochem. Eng. J.*, **454**, 140375 (2023).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140375>
- [20] A. Chandra, A. Bhatt, and A. Chandra, *J. Mater. Sci. Technol.*, **29**, 193 (2013).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.01.005>
- [21] A. M. Glass and K. Nassau, *J. Appl. Phys.*, **51**, 3756 (1980).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.328164>
- [22] R. C. Agrawal and R. K. Gupta, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1131 (1999).
doi: <https://doi.org/10.1023/A:1004598902146>
- [23] M. Shaalan, G. El-Damrawi, A. Hassan, and M. H. Misbah, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **32**, 12348 (2021).
doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05866-x>
- [24] M. Chen, F. He, J. Shi, J. Xie, H. Yang, and P. Wan, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 4988 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.032>
- [25] K. I. Cho, S. H. Lee, K. H. Cho, D. W. Shin, and Y. K. Sun, *J. Power Sources*, **163**, 223 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.011>
- [26] V. D. Raut and A. V. Deshpande, *AIP Conf. Proc.*, **2104**, 020028 (2019).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.5100396>
- [27] T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 273 (1985).
doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90353-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90353-9)
- [28] Y. I. Lee, J. H. Lee, S. H. Hong, and Y. Park, *Solid State Ionics*, **175**, 687 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.08.024>
- [29] W. Li and S. H. Garofalini, *Solid State Ionics*, **166**, 365 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.11.015>
- [30] R. K. Hona, M. Guinn, U. S. Phuyal, S. Sanchez, and G. S. Dhaliwal, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, **11**, 31 (2023).
doi: <https://doi.org/10.4236/msce.2023.117004>
- [31] S. S. Gundale, V. V. Behare, and A. V. Deshpande, *Solid State Ionics*, **298**, 57 (2016).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.002>