

전고체전지용 황화물 고체전해질 습식 합성기술 동향

하윤철*

한국전기연구원 차세대전지연구센터

(2022년 3월 25일 접수 : 2022년 4월 12일 수정 : 2022년 6월 3일 채택)

A Review on the Wet Chemical Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Li Batteries

Yoon-Cheol Ha*

Next Generation Battery Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute (KERI),
Changwon, Gyeongnam 51543, Korea

(Received March 25, 2022 : Revised April 12, 2022 : Accepted June 3, 2022)

초 록

상용 리튬이온전지의 에너지밀도 한계와 안전성 이슈로 불연성 전고체전지 개발이 현안이 되고 있다. 특히, 전기자동차를 위한 차세대 이차전지에 황화물 고체전해질의 적용 가능성이 높아지면서, 고체전해질의 대량생산과 저가격화를 위한 노력 또한 활발해 진행되고 있다. 황화물 고체전해질에 관한 현재까지의 대부분의 연구에서는 조성 및 불순물 제어가 용이하고 균질화와 열처리 시간을 줄일 수 있는 고에너지 기계적 밀링법을 이용하여 열역학적으로 안정한 상 및 준-안정한 상에 대한 탐색을 수행해 왔다. 이를 통해 액체 전해질의 리튬이온전도도를 증가하는 다양한 황화물 고체전해질이 보고되어, 고에너지밀도 고안전성 전고체전지 구현에 대한 기대가 커지고 있다. 그러나, 고에너지 기계적 밀링법은 대량생산에 따른 동일 물성 획득이 쉽지 않고, 입도나 형상 제어가 용이하지 않으며, 분쇄-분급 과정에서 물성의 열화가 발생하는 단점이 알려져 있다. 이에 비해 대량생산과 저가격화에 유리한 습식 합성기술은 아직 다양한 고체전해질 제조에 응용되지는 못하고 있다. 습식 합성기술에서는 입자형, 용액형, 또는 혼합형으로 전구체를 합성하고 용매를 제거한 후 열처리하는 공정을 통해 제조하고 있으나, 전구체의 형성 메커니즘에 대한 명확한 규명도 아직 이루어지지 않고 있다. 본 총설에서는 용매 내 원료들의 반응 메커니즘을 중심으로 한 황화물 고체전해질의 습식 합성기술 동향을 살펴보고자 한다.

Abstract : The development of non-flammable all-solid-state batteries (ASSLBs) has become a hot topic due to the known drawbacks of commercial lithium-ion batteries. As the possibility of applying sulfide solid electrolytes (SSEs) for electric vehicle batteries increases, efforts for the low-cost mass-production are actively underway. Until now, most studies have used high-energy mechanical milling, which is easy to control composition and impurities and can reduce the process time. Through this, various SSEs that exceed the Li^+ conductivity of liquid electrolytes have been reported, and expectations for the realization of ASSLBs are growing. However, the high-energy mechanical milling method has disadvantages in obtaining the same physical properties when mass-produced, and in controlling the particle size or shape, so that physical properties deteriorate during the full process. On the other hand, wet chemical synthesis technology, which has advantages in mass production and low price, is still in the initial exploration stage. In this technology, SSEs are mainly manufactured through producing a par-

*E-mail: ycha@keri.re.kr

ticle-type, solution-type, or mixed-type precursor, but a clear understanding of the reaction mechanism hasn't been made yet. In this review, wet chemical synthesis technologies for SSEs are summarized regarding the reaction mechanism between the raw materials in the solvent.

Keywords: All-Solid-State Lithium Battery, Sulfide Solid Electrolyte, Wet Chemical Synthesis, Reaction Mechanism, Ionic Conductivity

1. 서 론

탄소중립 2050 등 기후변화 대응을 위한 범국가적인 노력이 경주되고 있는 가운데, 내연기관 자동차의 전기자동차로의 전환, 화석연료 발전의 신재생에너지 발전으로의 전환 등 에너지 패러다임의 변화가 급속히 진행 중에 있다. 이러한 변화의 중심에는 1991년에 상용화된 리튬이온전지의 대량생산, 에너지밀도 향상 및 저가격화가 핵심적인 동력으로 자리잡고 있는데, 지난 30여년간 생산량은 약 100만배, 에너지밀도는 약 3.5배 증가하였고, 가격은 약 1/50 수준으로 낮아져 있다.¹⁾ 한편, 이러한 대량생산과 응용 분야의 확대에 따라, 리튬이온전지의 핵심소재에서 기인하는 안전성 이슈가 또 다른 현안이 되고 있다. 현재 리튬이온전지에는 산화물 양극재(LiMeO₂, LiMePO₄ 등, Me는 전이금속), 음극재(흑연, 흑연-실리콘 등 탄소계), 전해액(LiPF₆가 용해된 ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate 등 유기 액체 전해액), 분리막(polyethylene, polypropylene 등 고분자)이 4대 핵심소재로 사용되고 있다. 이들 소재는 리튬 수지상(dendrite)의 형성이나 분리막 결함, 과충전, 셀 파손, 외부단락 등의 비정상 상황에서 내부 온도가 임계치 이상으로 올라가게 되면 화재와 폭발에 이를 수 있다.²⁾ 최근, 이러한 사고 가능성을 근원적으로 제거하고, 리튬이나 실리콘과 같은 고용량 음극재의 적용으로 에너지밀도를 높일 수 있는 전고체전지와 이의 핵심 소재인 고체전해질에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

고체전해질로는 산화물(oxide), 황화물(sulfide), 수소화물(hydride), 할로겐화물(halide), 고분자(polymer), 박막(LiPON) 등 다양한 소재들이 연구되어 왔다.³⁾ 이들 각각의 장단점이 있으나, 리튬이온전지의 충방전 성능에 필적하기 위해서는 리튬이온전도도가 액체전해질 수준으로 충분히 높아야 한다. 현재까지 단독으로 이러한 성능이 나오는 고체전해질은 황화물 고체전해질이 유일하며, 이외는 별도로 액체전해질과의 혼합을 통한 하이브리드 소재들을 활용하여 전고체전지를 개발하려는 연구도 진행되고 있다. 황화물 고체전해질은 상온에서 분말을 압착하는 경우에도 리튬이온전도도가 1 mS/cm 이상이 되는 다양한 조성들이 보고되고

있으며, 일부 소재는 고온 소결 또는 고압 압착을 통해 10 mS/cm 이상의 특성을 보이기도 한다. 10 mS/cm 이상의 리튬이온전도도를 갖는 황화물 고체전해질로는 2011년 Li₁₀GeP₂S₁₂ (LGPS) 조성의 결정질 소재가 12 mS/cm의 이온전도도를 나타냄이 최초로 보고되었고,⁴⁾ 이후 Li₇P₃S₁₁ 조성의 유리-결정질 고체전해질도 소결시 17 mS/cm의 이온전도도를 나타냄이 보고되었다.⁵⁾ 이후 LGPS 구조 중 Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3} 조성의 고체전해질은 소결시 25 mS/cm, 상온 압착시 14 mS/cm의 전도도를 갖는다고 보고되었다.⁶⁾

한편, 최근 전고체전지 개발에 가장 많이 사용되고 있는 아지로드ایت(aryrodite) 구조의 황화물 고체전해질은 2007년 독일의 H.-J. Deiseroth 등이 Li⁺_(12-n-x)Bⁿ⁺X²⁻_{6-x}Y_x의 조성으로 특허를 출원하였고,⁷⁾ 대표적인 조성은 Li₆PS₅X (X = Cl, Br, I)이다. 이후 일본의 Mitsui M&S사와 Idemitsu사에서는 각각 할로겐 과량 조성을 통해 이온전도도를 높이는 연구를 수행하여, Mitsui M&S사의 경우 Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.6}과 Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8} 조성에서 최고 5.7 mS/cm를, Idemitsu사의 경우 Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{1.01}Br_{0.6}과 Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.6}Br_{1.0} 조성에서 13.0 mS/cm의 고체전해질이 합성 가능함을 보였다.^{8,9)} Cl 과량의 경우, X. Sun 그룹에서는 Li_{5.7}PS_{4.7}Cl_{1.3} 조성에서 최고치인 6.4 mS/cm의 고체전해질이 합성됨을 보고하였고,¹⁰⁾ L. F. Nazar 그룹에서는 Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} 조성에서 9.4 mS/cm, 소결시 12 mS/cm의 고체전해질이 합성됨을 보고하였으며,¹¹⁾ 한국에서도 H. Kim 그룹에서는 동일한 조성에 대해 결정 성장을 제어하여 10.2 mS/cm의 이온전도도를 보고한 바 있다.¹²⁾ 반면, Y.-Y. Hu 그룹에서는 Li_{5.3}PS_{4.3}Cl_{1.7} 조성에서 소결시 17 mS/cm의 고체전해질이 제조됨을 보고하는 등,¹³⁾ 이온전도도와 할로겐 과량 조성의 관계가 연구기관별로 편차가 심함을 알 수 있다. 이는 결정구조 내에서의 리튬이온전도도가 결함의 종류와 분포에 크게 의존하는 특성을 갖고 있어,¹⁴⁾ 제조 방법에 따라 최적의 결합 구조가 발생하는 조성도 달라질 수 있으며, 아울러 이온전도도 측정을 위한 펄스 제조법 또한 표준화되어 있지 않아 기관별 편차가 크게 나타나고 있다. 한편, P 사이트를 Ge, Si, Sb 등으로 일부 또는 전부 대체하고, Cl 사이트를 I로 대체한 아지로드ایت 구조 고체전해질에서도 10 mS/cm 이상의 이온전도도가 나

타남이 보고되고 있다.¹⁵⁻¹⁸⁾

액체전해질의 리튬이온전도도를 훨씬 증가하는 이러한 황화물 고체전해질은 대부분 고에너지 기계적 밀링이나 초고에너지 밀링, 혼련기와 같이 건식 균질화 장치를 이용하여 전구체를 제조하고, 비활성 분위기 또는 진공 분위기에서의 열처리를 통해 결정상을 형성하는 방식으로 제조된다. 이러한 방식은 결함 구조가 많은 고이온전도성 고체전해질을 제조하기에는 용이하나 스케일업에 따른 동일 물성 확보가 어렵고, 입도와 형상 제어 또한 어렵다.¹⁹⁾ 실제 전고체전지를 구성하기 위해서는 수 마이크로미터 이내의 분말을 제조해야 하는데, 분쇄와 분급 과정에서 이온전도도가 크게 저하되는 단점도 있다. 반면, 일반적인 습식 합성법은 대량생산 및 입도 제어는 용이하나 아직까지는 건식 수준에 버금가는 높은 이온전도도의 고체전해질을 제조하지 못하고 있다. 현재, 대부분의 경우 원료를 용매에 완전히 녹인 용액형 전구체를 제조하거나, 일부는 입자형으로 일부는 용액형으로 존재하는 전구체를 제조하고, 이를 건조-열처리하는 방식으로 고체전해질을 제조하고 있어 추가적인 분쇄와 분급이 필요한 문제도 있다. 그러나 습식 합성법은 대량생산 및 저가격화를 위해 반드시 개발되어야 할 기술이며, 최근 값비싼 원료인 Li_2S 를 사용하지 않으면서 입자형 전구체를 제조할 수 있는 공침 제조기술이 개발되기도 하였다.²⁰⁾ 본 총설에서는 현재까지 보고된 입자형, 용액형 및 혼합형 습식 합성법의 동향과 이들의 반응 메커니즘에 대해 살펴보고자 한다.

2. 본 론

황화물 고체전해질의 습식 또는 용액 합성법에 대한 초기 리뷰에서는 합성법을 크게 현탁액(suspension)형과 용해-침전(dissolution-precipitation)형으로 분류하였다.²¹⁾ 현탁액형의 경우 Li_2S 와 P_2S_5 를 용매에 섞어 입자형 전구체를 형성한 후 분말 회수-열처리하거나 Li_2S , P_2S_5 , LiX 를 용매에 섞어 혼합형 전구체를 형성한 후 건조-열처리하여 고체전해질 분말을 제조하는 용도로 연구되어 왔다. 용해-침전형의 경우 고체전해질을 용매에 녹여 건조하는 과정에서 분산제를 이용하여 입도를 제어하거나 양극재 표면에 고체전해질을 도포하기 위한 전구체 용액으로 사용하는 용도로 연구되어 왔다. 고체전해질의 합성기술 관점에서는 이러한 용도 측면의 분류보다는 전구체 형성의 반응 메커니즘을 기반으로 한 공정 측면으로 분류하는 것이 필요하여, 본 총설에서는 Fig. 1과 같이 입자형(particle-type), 용액형(solution-type) 및 혼합형(mixed-type)으로 나누어 설명하고자 한다.

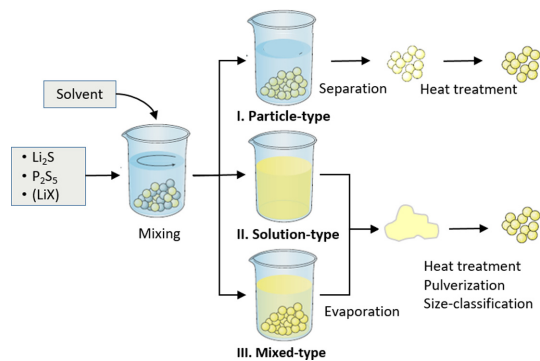


Fig. 1. Schematic of wet chemical synthesis of sulfide solid electrolytes with three different types of intermediated precursors. Image adapted and modified from Ref. 21.

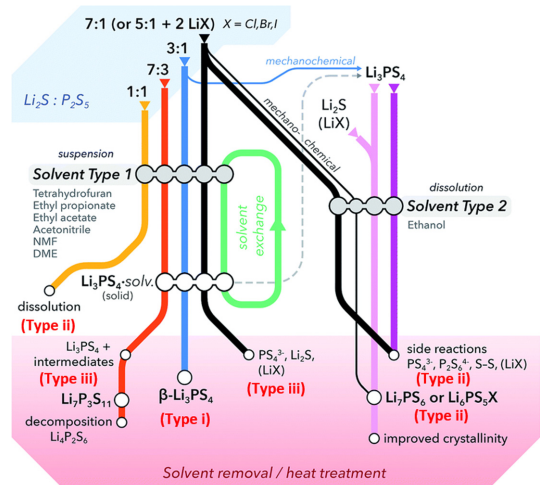


Fig. 2. Overview of reactivities in the Li_2S - P_2S_5 -(LiX) system in solution. The reaction types 1, 2 and 3 denote particle-type, solution-type and mixed-type, respectively. Image adapted and modified from Ref. 22.

입자형은 용매 내에서 원료 간 반응의 결과물이 입자 형태로 제조되면서 원하는 조성의 전구체가 직접 만들어져 용매를 증발시킬 필요 없이 입자를 분리하여 열처리함으로써 고체전해질 분말을 제조하는 공정이다. 열처리 과정 중에 입자의 조대화가 있을 수는 있으나 원하는 조성과 입도, 형상을 동시에 제어할 수 있는 장점이 있다. 용액형은 원료들이 용매에 완전히 녹아 용액을 증발시켜 전구체를 회수하는 방법으로, 분산제를 사용하지 않을 경우 침전물의 뭉침이 발생하여 열처리-분쇄-분급의 과정을 거치는 합성법이다. 혼합형의 경우 원료 중 일부는 입자형 전구체를 형성

Table 1. Summary of sulfide solid electrolytes produced by wet chemical synthesis

Raw material			Solvent	Reaction type	Product
Li ₂ S	P ₂ S ₅	LiX			
3	1		polar aprotic	i	Li ₃ PS ₄
1	1		polar aprotic	ii	Li ₂ P ₂ S ₆
7	3		polar aprotic	iii	Li ₇ P ₃ S ₁₁
5	1	2	polar aprotic	iii	Li ₆ PS ₅ X
5	1	2	polar protic	ii	-
Li ₃ PS ₄			polar protic	ii	-
Li ₃ PS ₄ +Li ₂ S+LiX			polar protic	ii	Li ₆ PS ₅ X
Li ₆ PS ₅ X			polar protic	ii	Li ₆ PS ₅ X

하고 일부는 용매에 녹아 용액형 전구체 상태로 존재하여, 용액형과 마찬가지로 증발을 통해 침전물을 얻고 열처리-분쇄-분급의 과정을 거치는 합성법이다.

Fig. 2는 Li₂S-P₂S₅-(LiX) 시스템에서 가장 많이 연구된 고체전해질의 습식 합성법을 요약한 것이다.²²⁾ 각 원료들의 비율과 용매의 종류에 따라 제조되는 최종 생성물의 형태가 달라지는데 이를 요약하면 Table 1과 같다.

습식 합성법으로 제조된 최초의 황화물 고체전해질은 입자형 전구체에서 제조된 나노다공성 β-Li₃PS₄로, Li₂S와 P₂S₅를 3:1의 비율로 THF (tetrahydrofuran)에서 반응시켜 제조하였다.²³⁾ Li₃PS₄는 α, β, γ의 고온상, 중온상, 저온상이 존재하며, 중온상인 β-Li₃PS₄의 이온전도도가 가장 높은 것으로 알려져 있다.²⁴⁾ 습식 합성법으로 제조된 Li₃PS₄·THF 입자형 전구체는 140 °C의 낮은 열처리 온도에서도 β상이 제조되는 특이한 거동을 보이고, 이온전도도 또한 0.164 mS/cm의 비교적 높은 값을 나타내었다. 이는 Li₃PS₄·3THF나 Li₃PS₄·2ACN (acetonitrile), Li₃PS₄·DME (1,2-dimethoxyethane) 등의 용매 착화물 전구체가 층상 구조로 형성되면서 저온 열처리 과정에서도 β상으로 쉽게 전환이 일어나기 때문으로 설명되고 있다.²⁵⁾

Fig. 3은 입자형 습식 합성법의 대표적인 사례인 나노다공성 β-Li₃PS₄의 물성을 나타낸다. Fig. 3(a)는 THF 용매에서 Li₂S와 P₂S₅를 3:1로 반응시켜서 제조되는 입자형 전구체인 Li₃PS₄·3THF 분말의 SEM (scanning electron microscopy) 이미지이다. Fig. 3(b)는 이를 140 °C에서 열처리하여 얻은 β-Li₃PS₄ 분말의 형상으로, 결정면이 잘 발달된 수십 μm의 입자가 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 3(c)는 Fig. 3(b)의 입자 표면을 확대를 이미지로 THF가 빠져 나가면서 형성된 나노다공성 구조를 확인할 수 있다. Fig. 3(d)는 Li₃PS₄·3THF 전구체와 이를 80 °C에서 건조하여 THF를 제거한 비정질 Li₃PS₄ 및 140 °C 열처리로 결정화한 β-Li₃PS₄의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 전구

체의 경우 2θ = 8° 부근에서 강한 피크가 관찰되는데, 이는 Li₃PS₄와 THF가 층상으로 배치되면서 나타나는 착화물 전구체의 특징적인 피크이다. Fig. 3(e)는 합성된 나노다공성 β-Li₃PS₄ 고체전해질의 이온전도도를 Arrhenius 도표로 나타낸 것으로 ①, 고상 합성법으로 합성된 bulk β-Li₃PS₄ ②와 γ-Li₃PS₄ ③에 비해 리튬이온전도도가 크게 향상됨을 알 수 있다. 그러나, 이는 고상 합성법과 비교한 것으로, 최근의 건식 합성법에서 주류를 이루고 있는 기계적 밀링법으로 합성되는 bulk β-Li₃PS₄도 약 0.1 mS/cm의 이온전도도가 측정되고 있어 큰 차이는 없다고 볼 수 있다. Fig. 3(f)는 Li₃PS₄·3THF 전구체의 열분해 특성을 나타낸 것으로, 100 °C 이하에서 무게 손실이 50% 정도 나타나고 있으며 THF의 기화에 따른 흡열 피크가 강하게 나타나고 있다. 무게 손실을 계산해 보면 Li₃PS₄·THF의 물 비가 1:2.5 정도인데, 최근 J. M. Tarascon 그룹에서는 Li₃PS₄·3THF가 아닌 Li₃PS₄·2THF의 착화물이 형성되고, β-Li₃PS₄ 이외에 이온전도도가 높은 비정질 상이 공존함을 보고하였다.²⁶⁾

한편, 이러한 Li₃PS₄ 착화물에 LiI를 첨가하면 Li₇P₂S₈I²⁷⁾와 Li₄PS₄I²⁸⁾의 입자형 전구체를 제조할 수 있으며, 이온전도도는 각각 0.63 mS/cm와 0.12 mS/cm 수준으로 보고되었다. Li₇P₂S₈X의 습식 합성의 경우 실제 안정적인 단일상의 결정구조가 존재하지 않고 결정질 Li₄PS₄X와 비정질 Li₃PS₄의 혼합체로 존재하는 것으로 분석되었으며, 습식 볼밀링법에서는 비정질 Li₄PS₄X와 LGPS 구조의 δ-Li₃PS₄가 형성되면서 이온전도도가 3 mS/cm 이상으로 높아질 수 있음이 보고되었다.²⁹⁻³¹⁾ 그러나, 입자형 전구체 기반의 습식 합성법에서는 1 mS/cm 이상의 고체전해질이 합성된 사례는 아직 보고되지 않고 있다.

한편, 이온전도도가 높은 아지르다이트 구조의 황화물 고체전해질을 합성하기 위한 노력이 최근 활발히 진행되고 있다. Li₂S-P₂S₅-LiX 시스템에서의 습식 합성법으로는 아지르다이트 조성의 전구체가 입자상으

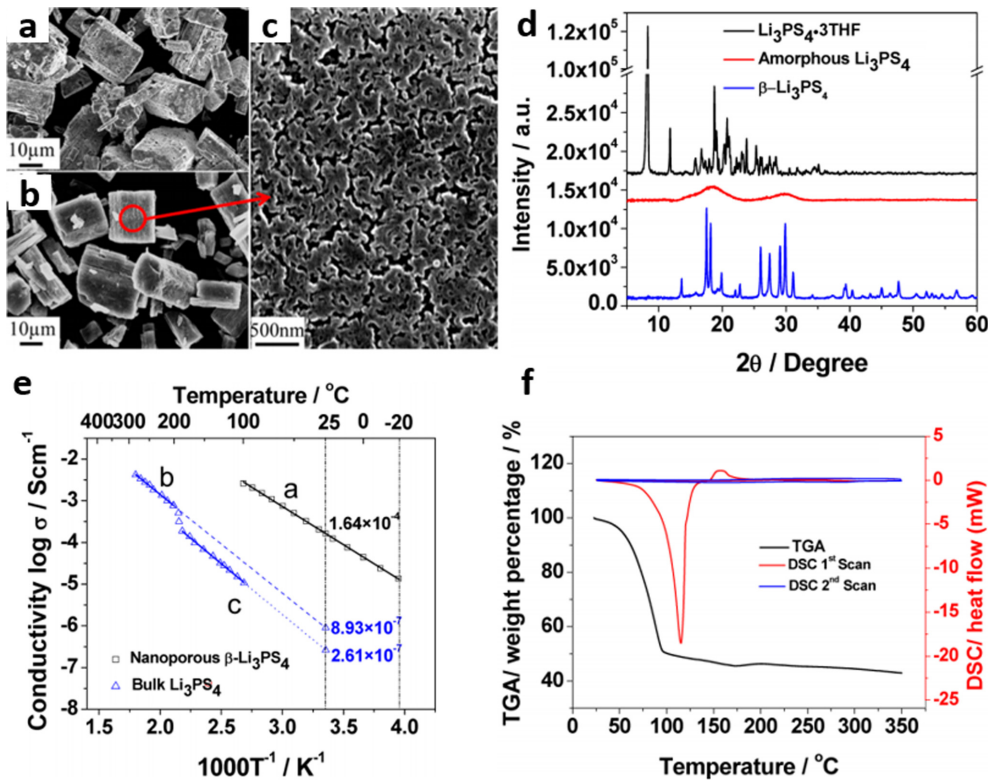


Fig. 3. Particle-type wet chemical synthesis of β - Li_3PS_4 from $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ precursors. (a) Morphology of as-synthesized $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ particles. (b) Morphology of nanoporous β - Li_3PS_4 particles. (c) Surface of the nanoporous β - Li_3PS_4 . (d) XRD patterns of as-synthesized $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$, amorphous Li_3PS_4 prepared by heating $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ at 80°C , and nanoporous β - Li_3PS_4 prepared by heating $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ at 140°C . (e) Arrhenius plots for nanoporous β - Li_3PS_4 (line a), bulk β - Li_3PS_4 (line b), and bulk γ - Li_3PS_4 (line c). (f) Thermal analysis for the as-synthesized powder. The black line is the TGA curve at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ under N_2 . The red and blue lines are the first and second DSC cycles from room temperature to 350°C . Images adapted and modified from Ref. 23.

로는 제조되지 않으므로, 용액형 또는 혼합형으로 합성하려는 시도가 늘고 있다. $1 \text{ mS}/\text{cm}$ 이상의 이온전도도를 갖는 고체전해질의 용액형 합성 기술의 최초 보고는 M. Tatsumisago 그룹이 2016년 일본 전지토론회에서 발표한 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 고체전해질로, 이온전도도가 상온 압착시 $1.3 \text{ mS}/\text{cm}$ 로 측정되었다.³²⁾ 여기에서는 $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ 입자형 전구체를 극성 비양자성 용매인 THF에서 제조하고(Fig. 4(a)), Li_2S 와 LiBr 을 극성 양자성 용매인 에탄올에 녹인 후 이 두 용액을 섞음으로써 $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ 입자형 전구체도 용해시키는 방식으로 용액형 전구체를 제조하였다(Fig. 4(b)).³³⁾ 이 용액형 전구체는 건조와 550°C 열처리 과정을 거치면서(LP-550) 아지로드ایت 상의 특징적인 Raman peak (Fig. 4(c))와 XRD 패턴(Fig. 4(d))이 나타나, 상온 압착시 $1.4 \text{ mS}/\text{cm}$, 소결시 $3.1 \text{ mS}/\text{cm}$ 의 이온전도도가 측정되었다. 특히, 150°C 열처리에서도(LP-150)

$0.13 \text{ mS}/\text{cm}$ 의 이온전도도가 나타나 전구체 용액으로 양극재 표면을 도포한 후 150°C 에서 진공 열처리하는 방식으로 양극 복합 전극의 특성을 향상시키는 연구도 진행되었다. 한편 L. F. Nazar 그룹에서는 이러한 습식 방식이 전통적인 기계적 밀링법에 비해 대량생산에 유리함을 강조하였다(Fig. 4(e)). 이 그룹은 아지로드ایت의 다양한 조성에 대해 $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ 분말을 에탄올에 녹이고 Li_2S 와 LiX 를 추가로 녹이는 방식으로 합성하여 Table 2와 같은 결과를 보고하였다.³⁴⁾ 이 이온전도도는 99% 치밀화 후 측정된 것으로, 소결 펠렛을 제조한 것으로 볼 수 있다. 제조된 고체전해질의 X-선 회절 분석을 통해(Fig. 4(f)) $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 조성의 경우는 아지로드ایت 구조가 77%에 Li_3PO_4 , LiCl , Li_2S 가 불순물로 섞여 있으며, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 의 경우는 아지로드ایت 구조가 91%에 달해 더 순도가 높은 고체전해질이 합성되는 것으로 보고하였다. 주목할 점은

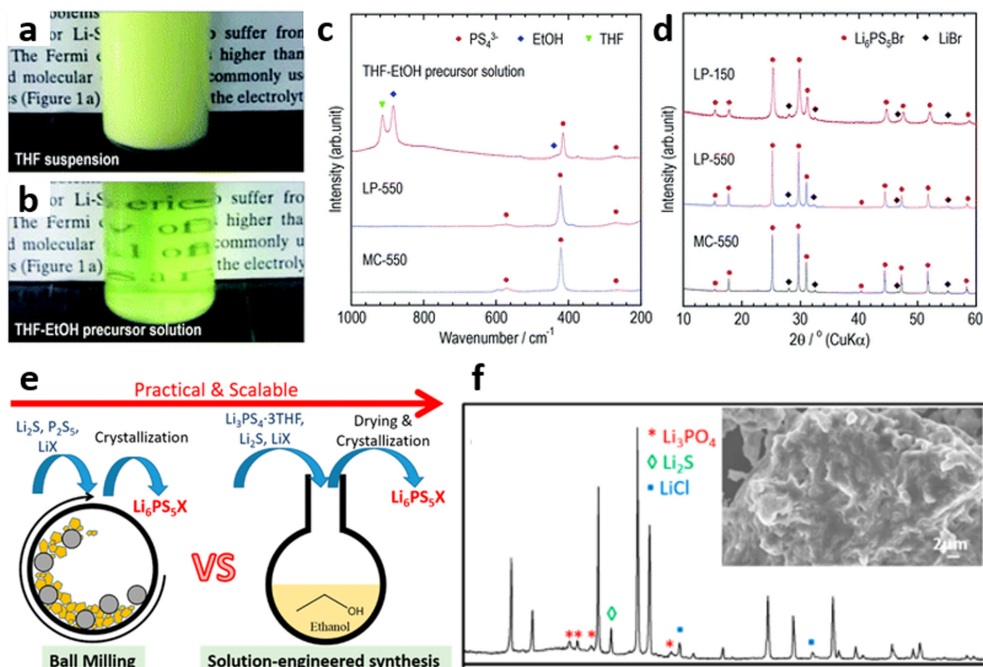


Fig. 4. Solution-type wet chemical synthesis of Li argyrodites from THF-ethanol solution. (a) A photographic image of the THF suspension of the Li_3PS_4 precursor. (b) A photographic image of the THF-ethanol precursor solution of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$. (c) Raman spectra of the THF-ethanol precursor solution of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, LP-550 (liquid-phase method, heat-treated at 550°C), and MC-550 (mechanochemical method, heat-treated at 550°C). (d) XRD patterns of LP-150 (liquid-phase method, heat-treated at 150°C), LP-550, and MC-550. (e) A schematic representation comparing wet chemical approaches vs. traditional ball-milling approaches. (f) XRD pattern and SEM image (inset) of $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ from solution synthesis. Images (a-d) and (e-f) adapted and modified from Ref. 33 and 34.

Table 2. Summary of the ionic and electronic conductivities of Li-argyrodites prepared through wet-chemical method³⁴⁾

Material	Ionic conductivity (mS/cm)	Electronic conductivity (mS/cm)
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	2.4	5.1×10^{-6}
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.75}\text{Br}_{0.25}$	3.2	3.7×10^{-6}
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$	3.9	1.4×10^{-5}
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.25}\text{Br}_{0.75}$	3.4	1.1×10^{-5}
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$	1.9	4.4×10^{-6}
$\text{Li}_{5.75}\text{PS}_{4.75}\text{Cl}_{1.25}$	3.0	2.6×10^{-5}
$\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$	3.9	1.4×10^{-5}

고에너지 기계적 밀링법에서는 이온전도도가 크게 향상되었던 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 와 같은 할로젠 과량 조성이 습식 합성법에서는 그다지 향상되지 않는다는 것이다. 이는 고에너지 기계적 밀링법에서 발생하는 순간적으로

높은 압력과 온도 조건에서는 할로젠과 황의 사이트 치환이 쉽게 일어나고 이에 의한 리튬의 재배치가 이온전도도 향상에 기여하지만, 저온의 습식 혼합-건조-열처리에서는 이러한 효과가 발생하지 않기 때문으로 생각된다. 용액형으로 제조되는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 아지로드ایت 고체 전해질의 이온전도도를 향상시키기 위해서는 불순물 형성을 줄여야 한다. 이를 위해서는 입자형 전구체인 $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 3\text{THF}$ 의 제조과정에서 미반응물인 Li_2S 를 최소화하고 건조 및 열처리 과정에서 에탄올이나 수분 및 산소에서 기인하는 산화(Li_3PO_4)를 방지하는 것이 우선적으로 요구된다.

이러한 용액형 습식 합성법은 용매에 녹일 수 있는 원료의 분율에 한계가 있어, 스케일업 생산 관점에서는 용액형보다 혼합형을 선호하고 있다. 이를테면 원료인 Li_2S , P_2S_5 , LiCl 을 극성 비양자성 용매인 ACN이나 THF에서 반응시키면 Li_3PS_4 착화물과 녹지 않은 Li_2S , 용해된 LiCl 의 혼합 용액을 제조할 수 있고, 이를 통째로 건조하여 분말 전구체를 제조하는 방식

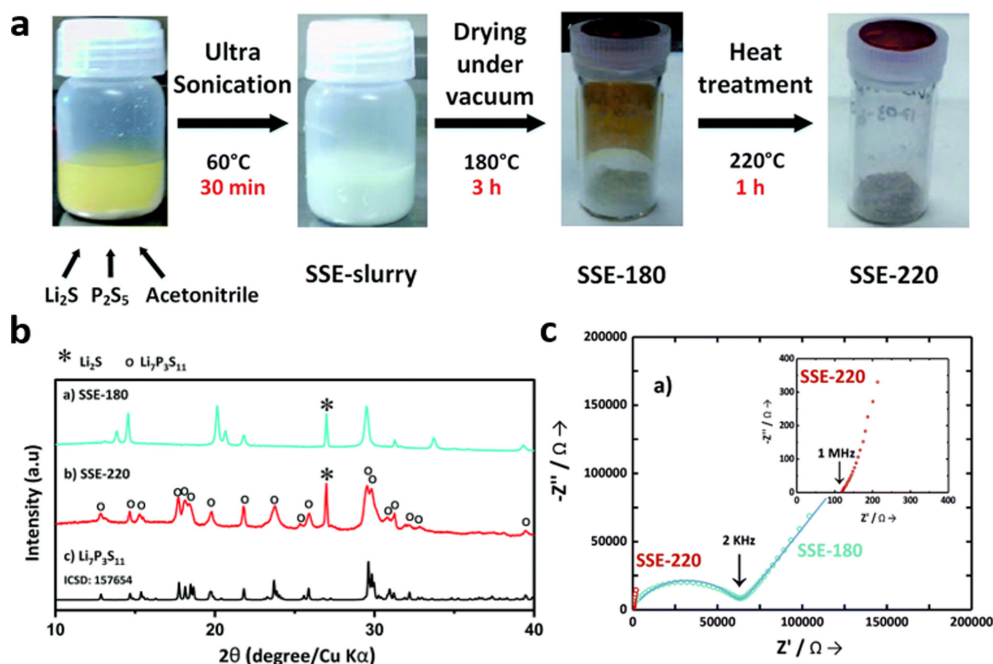


Fig. 5. Mixed-type wet chemical synthesis of $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ from ACN solution. (a) Photographs of material state during the synthesis procedure. (b) XRD patterns of the SSE-180 (heat-treated at 180°C), SSE-220 (heat-treated at 220°C), and $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ phase (ICDD#157654). (c) Impedance spectra of the pelletized SSE-180 (dotted green line: EIS data, continuous blue line: fitted data) and SSE-220 (dotted red line) samples. Images adapted and modified from Ref. 36.

이 상업적으로 시도되고 있다. 그 외에 극성 비양자성 용매에 잘 용해되지 않는 Li_2S 와 Li_3PS_4 착화물을 Li_2S_n ($n \geq 3$)이나 $\text{Li}_3\text{PS}_{4+m}$ ($m \geq 1$)과 같은 Li polysulfide나 Li polythiophosphate와 같이 잘 용해되는 물질로 변환시키는 용액법도 보고되었다.³⁵⁾ 즉, 황(S)을 과량으로 추가하고 건조-열처리 중에 과량의 황을 제거하는 방식으로 1 mS/cm 이상의 이온전도도를 갖는 아지르다이트 구조 고체전해질을 제조할 수 있다.

혼합형 습식 합성법으로 이온전도도가 높은 황화물 고체전해질을 합성한 다른 사례는 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 유리-결정질 고체전해질로,³⁶⁾ Fig. 5(a)에서와 같이 Li_2S 와 P_2S_5 를 ACN에서 반응시키면 입자형 전구체와 용액형 전구체가 공존하는 슬러리가 제조되고 이를 180°C 에서 건조하고(SSE-180) 220°C 에서 열처리하는(SSE-220) 과정을 거쳐 제조된다. Fig. 5(b)는 이 분말들의 X-선 회절 패턴으로 220°C 열처리 후 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 상이 형성됨을 알 수 있다. 다만, $3\text{Li}_2\text{S} + \text{P}_2\text{S}_5 = 2\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2\text{ACN}$ 의 입자형 전구체 형성 반응이 느려, 미반응 Li_2S 의 peak도 크게 나타남을 볼 수 있다. 이 고체전해질의 이온전도도는 22°C 에서 1.0 mS/cm 로 측정되었는데 (Fig. 5(c)), 기계적 합성법에서 제조되는 약 3 mS/cm

수준의 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 보다는 다소 낮은 값을 갖는다. Li_2S 가 완전히 반응에 참여할 경우 이 용액에는 입자형 전구체인 $\text{Li}_3\text{PS}_4 \cdot 2\text{ACN}$ 전구체와 ACN에 용해되는 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 전구체가 혼합형으로 형성되며, 건조 및 220°C 에서 열처리하는 과정에서 $\text{Li}_3\text{PS}_4 + \text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7 = \text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 의 유리-결정질 고체전해질이 합성되는 메커니즘이다.

황화물 고체전해질의 습식 합성에서의 반응 메커니즘에 대한 연구는 매우 제한적으로 보고되고 있으며, 입자형인 Li_3PS_4 와 혼합형인 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 전구체의 형성 메커니즘은 Fig. 6과 같이 제안되었다.³⁷⁾ 일반적으로 P_2S_5 로 알려진 원료는 실제 P_4S_{10} 의 구조를 가지고 있으며 극성 비양자성 용매에서는 P_2S_5 의 공명 구조로 존재할 수 있다. 이 공명 구조의 P_2S_5 와 Li_2S 가 1:1 몰 비로 반응하면, Fig. 6의 반응 (1)에서와 같이 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 가 생성되며 이 조성은 잘 용해되는 특성을 갖고 있다. 이어 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 와 Li_2S 가 반응하면($\text{P}_2\text{S}_5 : \text{Li}_2\text{S} = 1:2$), 반응 (2)에서와 같이 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 이 생성되며, 이 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 이 Li_2S 와 반응하면($\text{P}_2\text{S}_5 : \text{Li}_2\text{S} = 1:3$) 반응 (3)과 같이 $\text{Li}_6\text{P}_2\text{S}_8$, 즉 $2\text{Li}_3\text{PS}_4$ 조성의 불용성 고체전해질 전구체가 형성된다. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 의 경우 이러한 입

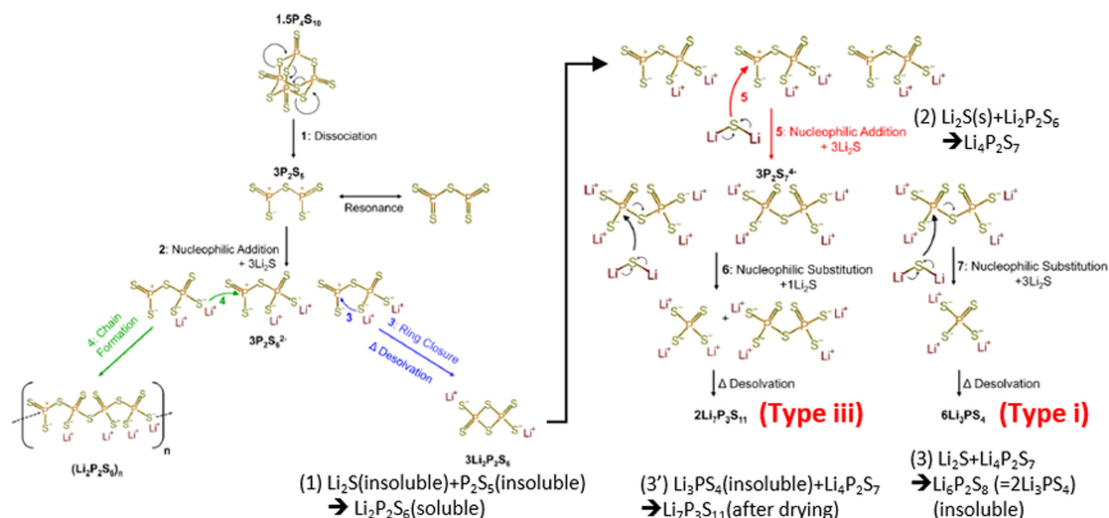


Fig. 6. Proposed reaction mechanism for solvent-mediated synthesis of Li₂S-P₂S₅ glass and glass-ceramic solid electrolytes. Images adapted and modified from Ref. 37.

자형 Li₃PS₄ 전구체와 용액형 Li₄P₂S₇ 전구체를 동시에 건조하는 혼합형 방식으로 합성된다(반응 (3')). 실제 Li₄P₂S₇ 조성은 용액 내에서 불균등화(disproportion) 반응으로 용해성 Li₂P₂S₆와 불용성 Li₃PS₄로 분해될 수 있는데, 이는 Li₂S 표면에 Li₃PS₄ 피막을 형성시켜 코어의 Li₂S가 용액 중의 Li₂P₂S₆와 반응하기 어렵게 만든다. 이에 따라 Li₃PS₄로의 전환 반응이 매우 강한 교반 환경에서조차 더디게 이루어지는 요인이 된다.³⁸⁾ 따라서 Li₂S의 입도와 순도가 습식 합성법에서는 매우 중요한 요소가 될 수 있다. 한편, Li₂P₂S₆ 조성도 용액에 장기 방치되면 (Li₂P₂S₆)_n 또는 (PS₃)_x의 중합체가 형성될 수 있다.³⁹⁾ 이러한 습식 반응 메커니즘에 대한 이해는 습식 합성법에서의 반응속도 및 부반응 제어에 필수적이며 향후 새로운 습식 대량 합성법 및 신물질 탐색에 기여할 수 있을 것이다.

3. 결 론

본 총설에서는 전고체전지용 황화물 고체 전해질의 대량 생산을 위한 습식 합성기술의 동향을 살펴보았다. 습식 합성법을 입자형, 용액형, 혼합형으로 재분류하여 현재까지 보고된 주요 성과들을 요약하였고, 습식 합성의 반응 메커니즘을 이에 연계하여 체계화함으로써 습식 합성기술에 대한 이해를 드높이고자 하였다. 습식 합성의 여러 장점에도 불구하고 아직까지 건식 합성에서 보여 온 높은 이온전도도 구현이 이루어지지 않고 있는 상황이므로, 이를 극복할 수 있는

새로운 습식 합성법 연구에 도움이 되길 기대해 본다. 특히, 황화물 고체 전해질 기반 전고체전지의 상용화를 위한 스케일업 연구개발이 활발히 진행되고 있는 상황이므로, 대량 생산을 위한 최적의 습식 합성기술 개발이 시급히 이루어져야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국전기연구원 기본사업(22A01011), 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT)의 소재부품기술개발사업(20009957), 중소벤처기업부 및 중소기업기술정보진흥원 Tech-Bridge활용 상용화기술개발사업(S3177631)으로부터 지원받아 수행되었음을 밝히며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. S. Ziegler and J. E. Trancik, Re-examining rates of lithium-ion battery technology improvement and cost decline, *Energy Environ. Sci.*, **14**(4), 1635-1651 (2021).
2. K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, and Y. Cui, Materials for lithium-ion battery safety, *Sci. Adv.*, **4**(6), eaas9820 (2018).
3. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103 (2017).
4. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, A lithium superionic

- conductor, *Nat. Mater.*, **10**, 682-686 (2011).
5. Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, **7**(2), 627-631 (2014).
 6. Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors, *Nat. Energy*, **1**, 16030 (2016).
 7. H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, M. Schlosser, and C. Reiner, Lithium argyrodite, WO Patent WO/2009/047254 (2009).
 8. K. Terai, F. Utsuno, T. Umeki, M. Nakagawa, and H. Yamaguchi, Sulfide solid electrolyte, WO Patent WO/2018/047565 (2018).
 9. T. Tsukasa, C. Takashi, and I. Takahiro, Sulfide-based solid electrolyte particles, WO Patent WO/2019/176895 (2019).
 10. C. Yu, Y. Li, M. Willans, Y. Zhao, K. R. Adair, F. Zhao, W. Li, S. Deng, J. Liang, M. N. Banis, R. Li, H. Huang, L. Zhang, R. Yang, S. Lu, Y. Huang, and X. Sun, Superionic conductivity in lithium argyrodite solid-state electrolyte by controlled Cl-doping, *Nano Energy*, **69**, 104396 (2020).
 11. P. Adeli, J. D. Bazak, K. H. Park, I. Kochetkov, A. Huq, G. R. Goward, and L. F. Nazar, Boosting solid-state diffusivity and conductivity in lithium superionic argyrodites by halide substitution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**(26), 8681-8686 (2019).
 12. W. D. Jung, J.-S. Kim, S. Choi, S. Kim, M. Jeon, H.-G. Jung, K. Y. Chung, J.-H. Lee, B.-K. Kim, J.-H. Lee, and H. Kim, Superionic halogen-rich Li-argyrodites using in situ nanocrystal nucleation and rapid crystal growth, *Nano Lett.*, **20**(4), 2303-2309 (2020).
 13. X. Feng, P.-H. Chien, Y. Wang, S. Patel, P. Wang, H. Liu, M. Immediato-Scuotto, and Y.-Y. Hu, Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$, *Energy Storage Mater.*, **30**, 67-73 (2020).
 14. K. Oh, D. Chang, B. Lee, D.-H. Kim, G. Yoon, I. Park, B. Kim, and K. Kang, Native defects in $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and their effect on lithium diffusion, *Chem. Mater.*, **30**(15), 4995-5004 (2018).
 15. M. A. Kraft, S. Ohno, T. Zinkevich, R. Koerver, S. P. Culver, T. Fuchs, A. Senyshyn, S. Indris, B. J. Morgan, and W. G. Zeier, Inducing high ionic conductivity in the lithium superionic argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ for all-solid-state batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**(47), 16330-16339 (2018).
 16. L. Zhou, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu, and L. F. Nazar, New family of argyrodite thioantimonate lithium superionic conductors, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**(48), 19002-19013 (2019).
 17. Y. Lee, J. Jeong, D.-H. Lim, S.-O. Kim, H.-G. Jung, K. Y. Chung, and S. Yu, Superionic Si-substituted lithium argyrodite sulfide electrolyte $\text{Li}_{6+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Si}_x\text{S}_5\text{I}$ for all-solid-state batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**(1), 120-128 (2021).
 18. Y. Lee, J. Jeong, H. J. Lee, M. Kim, D. Han, H. Kim, J. M. Yuk, K.-W. Nan, K. Y. Chung, H.-G. Jung, and S. Yu, Lithium argyrodite sulfide electrolytes with high ionic conductivity and air stability for all-solid-state Li-Ion batteries, *ACS Energy Lett.*, **7**(1), 171-179 (2022).
 19. A. Banik, T. Famprikis, M. Chidui, S. Ohno, M. A. Kraft, and W. G. Zeier, On the underestimated influence of synthetic conditions in solid ionic conductors, *Chem. Sci.*, **12**, 6238-6263 (2021).
 20. Y.-C. Ha, S.-M. Lee, B. G. Kim, G. Park, J.-W. Park, J. Park, J.-H. Yu, W.-J. Lee, Y.-J. Lee, and H. Choi, Method for producing solid electrolyte, solid electrolyte prepared therefrom, and all-solid battery comprising the same, WO Patent PCT/KR2022/000464 (2022).
 21. A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, A. Sakuda, K. Tadanaga, N. H. H. Phuc, A. Matsuda, N. Machida, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Liquid-phase syntheses of sulfide electrolytes for all-solid-state lithium battery, *Nat. Rev. Chem.*, **3**, 189-198 (2019).
 22. M. Ghidui, J. Ruhl, S. P. Culver, and W. G. Zeier, Solution-based synthesis of lithium thiophosphate superionic conductors for solid-state batteries: a chemistry perspective, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 17735-17753 (2019).
 23. Z. Liu, W. Fu, E. A. Payzant, X. Yu, Z. Wu, N. J. Dudney, J. Kiggans, K. Hong, A. J. Rondinone, and C. Liang, Anomalous high ionic conductivity of nanoporous $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(3), 975-978 (2013).
 24. K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, and R. Kanno, Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li_3PS_4 , *Solid State Ion.*, **182**(1), 53-58 (2011).
 25. M. Calpa, H. Nakajima, S. Mori, Y. Goto, Y. Mizuguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, and K. Tadanaga, Formation mechanism of $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ through decomposition of complexes, *Inorg. Chem.*, **60**(10), 6964-6970 (2021).
 26. F. Marchini, B. Porcheron, G. Rousse, L. A. Blanquer, L. Droguet, D. Foix, T. Koç, M. Deschamps, and J. M. Tarascon, The hidden side of nanoporous $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ solid electrolyte, *Adv. Energy Mater.*, **11**(34), 2101111 (2021).
 27. E. Rangasamy, Z. Liu, M. Gobet, K. Pilar, G. Sahu, W. Zhou, H. Wu, S. Greenbaum, and C. Liang, An iodide-based $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ superionic conductor, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(4), 1384-1387 (2015).
 28. S. J. Sedlmaier, S. Indris, C. Dietrich, M. Yavuz, C. Dräger, F. von Seggern, H. Sommer, and J. Janek, $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$: A Li^+ superionic conductor synthesized by a solvent-based soft chemistry approach, *Chem. Mater.*, **29**(4), 1830-1835 (2017).
 29. S.-J. Choi, S.-H. Lee, Y.-C. Ha, J.-H. Yu, C.-H. Doh, Y. Lee, J.-W. Park, S.-M. Lee, and H.-C. Shin, Synthesis and electrochemical characterization of a glass-ceramic $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ solid electrolyte for all-solid-state Li-ion

- batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A957-A962 (2018).
30. S.-J. Choi, S.-H. Choi, A. D. Bui, Y.-J. Lee, S.-M. Lee, H.-C. Shin, and Y.-C. Ha, Lil-doped sulfide solid electrolyte: enabling a high-capacity slurry-cast electrode by low-temperature post-sintering for practical all-solid-state lithium batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(37), 31404-31412 (2018).
 31. A. D. Bui, S.-H. Choi, H. Choi, Y.-J. Lee, C.-H. Doh, J.-W. Park, B. G. Kim, W.-J. Lee, S.-M. Lee, and Y.-C. Ha, Origin of the outstanding performance of dual halide doped $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**(1), 1-8 (2021).
 32. S. Yubuchi, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Application to all-solid-state batteries with $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ electrolyte prepared by a liquid-phase technique, *Meet. Abstr.*, **MA2016-02**, 3982 (2016).
 33. S. Yubuchi, M. Uematsu, C. Hotehama, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, An argyrodite sulfide-based superionic conductor synthesized by a liquid-phase technique with tetrahydrofuran and ethanol, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 558-566 (2019).
 34. L. Zhou, K.-H. Park, X. Sun, F. Lalere, T. Adermann, P. Hartmann, and L. F. Nazar, Solvent-engineered design of argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) solid electrolytes with high ionic conductivity, *ACS Energy Lett.*, **4**(1), 265-270 (2019).
 35. M.-J. Kim, I.-H. Choi, S. C. Jo, B. G. Kim, Y.-C. Ha, S.-M. Lee, S. Kang, K.-J. Baeg, and J.-W. Park, A novel strategy to overcome the hurdle for commercial all-solid-state batteries via low-cost synthesis of sulfide solid electrolytes, *Small Methods*, **5**(11), 2100793 (2021).
 36. M. Calpa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, and K. Tadanaga, Instantaneous preparation of high lithium-ion conducting sulfide solid electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ by a liquid phase process, *RSC Adv.*, **7**, 46499-46504 (2017).
 37. F. M. Delnick, G. Yang, E. C. Self, H. M. Meyer III, and J. Nanda, Investigation of complex intermediates in solvent-mediated synthesis of thiophosphate solid-state electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, **124**(50), 27396-27402 (2020).
 38. K. Yamamoto, M. Takahashi, K. Ohara, N. H. H. Phuc, S. Yang, T. Watanabe, T. Uchiyama, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, H. Muto, A. Matsuda, and Y. Uchimoto, Synthesis of sulfide solid electrolytes through the liquid phase: optimization of the preparation conditions, *ACS Omega*, **5**(40), 26287-26294 (2020).
 39. M. Calpa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, K. Terai, F. Utsuno, and K. Tadanaga, Formation mechanism of thiophosphate anions in the liquid-phase synthesis of sulfide solid electrolytes using polar aprotic solvents, *Chem. Mater.*, **32**(22), 9627-9632 (2020).