

그림 19. 인산철 배터리(LFP) 재활용 공정

출처 : D. Peng, et. al., J. of Cleaner Production, 316, (2021), 128098

된 나머지 FePO<sub>4</sub>는 다시 인산철 배터리 양극물질로 사용하는 공정에 대한 연구가 진행 중에 있다. NCM계 배터리에 비해 에너지 출력은 낮지만 가격이 저렴하고 안정성이 높아 버스나 선박 그리고 ESS에 사용량이 증가하고 있는 인산철 배터리의 재활용도 향후 관심을 갖고 연구해야 할 대상이라고 생각한다.

#### 4. 맺음말

배터리 재활용이 관심을 받게 된 이유는 환경오염으로 인한 기후 위기를 해결하고자 친환경차의 사용이 증가하게 되었기 때문이다. 따라서 배터리 재활용 과정 중에 발생하는 대기오염, 수질오염, 토양오염 등을 철저히 관리하여 재활용으로 인한 이차 환경오염이 발생하지 않도록 해야 한다. 이를 위해 탄소 포집활용(CCUS), 폐수 무방류 시스템 운영 등 다양한 기술들이 재활용 공정에 도입되어야 한다.

우리나라는 전기자동차 산업, 배터리 산업이 세계 최고 수준에 도달해 있어 앞으로도 더 많은 핵심원료의 사용이 예상된다. 리튬, 코발트, 니켈 등의 핵심원료를 확보하는 방안 중 하나로 폐배터리 재활용

기술이 날로 중요해지고 있다.

현재 상용화되어 있는 공정으로부터 습식 정제공정을 통해 회수되는 황산니켈, 황산코발트, 탄산리튬 등이 양극활물질 제조업체에 공급되어 다시 배터리로 만들어져야만 비로소 재활용을 통한 핵심원료 확보가 가능해진다고 할 수 있다. 또한 새롭게 개발되고 있는 직접공침법과 Direct Recycling법 등으로 만든 금속수산화물 등도 재활용을 통한 핵심원료 확보의 한 방법으로 자리매김하기 위해서는 각각에 맞는 배터리 제품으로 사용되어야만 하므로 앞으로 이들의 용도개발도 이루어야 할 과제들이라 하겠다.



**손정수 박사**  
 - 서울대학교 자원공학과 학사/석사/박사  
 - 서울대 신소재박막가공 및 결정성장 연구센터 연구원  
 - 한국지질자원연구원 선임연구원  
 - 미국 South Dakota School of Mines & Technology Post-Doc.  
 - 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학 겸임교원  
 - 한국지질자원연구원 금속회수연구실장/희유자원융합연구센터장 /도시광산실장/광물자원연구본부장  
 - 현재 한국지질자원연구원 배터리재활용연구단 책임연구원

## 저탄소 배터리용 황화물계 및 할라이드계 고체전해질 기술개발 동향

곽희람, 연세대학교 화학생명공학과 박사 후 연구원  
 정윤석, 연세대학교 화학생명공학과 교수

### 1. 서론

1859년 프랑스의 물리학자 Gaston Planté는 최초의 이차전지인 수계 전해질 기반의 납축전지를 개발하였다. 하지만 납축전지는 에너지밀도가 낮아 사용이 제한적이다. Whittingham 교수, Goodenough 교수와 Yoshino 박사의 공헌으로 탄소계 음극물질, LiCoO<sub>2</sub> 양극물질, 유기계 액체전해질을 기반으로 한 고에너지밀도의 리튬이온전지가 개발되었다. 리튬이온전지는 납축전지와 같은 기존 수계 전해질 기반 전지들과 비교했을 때, 가볍고 부피가 작으며 수명특성이 우수하여 소형 모바일 기기에 성공적으로 적용되었다. 이를 계기로 리튬이온전지에 대한 수요는 폭발적으로 증가했다. 최근에는 기후변화에 대응하기 위해서 화석연료를 사용하는 내연기관 자동

차를 리튬이온전지가 적용된 전기자동차로 대체하고, 풍력, 태양광 등 신재생시스템에 필요한 에너지 저장시스템에도 리튬이온전지가 사용되는 등 리튬이온전지의 적용범위가 확장되었다. 하지만, 에너지 저장장치의 규모가 커짐에 따라 리튬이온전지의 안전성 문제는 더욱 민감하게 다가올 수밖에 없다(그림1). 이러한 안전성 문제는 1차적으로 리튬이온전지가 인화성의 유기계 액체전해질을 사용하는 데 기인한다.<sup>1,2)</sup> 또한, 기존 액체전해질로는 고용량 리튬금속 음극을 적용하는 데 한계를 가지고 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 측면에서, 액체전해질을 불연성의 무기계 고체전해질로 대체한 전고체전지는 가장 유망한 차세대 배터리로 여겨진다(그림2).<sup>1,2)</sup> 불연성 무기계 고체전해질 사용으로 인해 안전성 염려를 크게 줄일 수 있으며, 리튬금속 음극 소재의 적용 가능성이 있어 에너지밀도를 크게 향상시킬 수 있다.

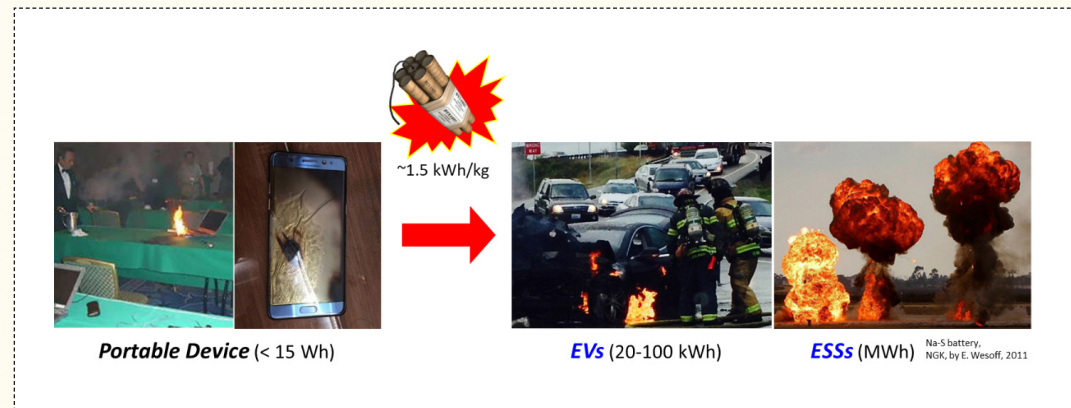


그림 1. 리튬이온전지의 적용범위의 확대와 발화사고

고안전성 및 고에너지밀도의 리튬전고체전지 구현을 위한 기술의 핵심은 상온에서 최소  $10^{-3}$  S/cm의 이온전도도를 보유한 고체전해질을 개발하는 것이다. 이를 충족시키기 위해 황화물계, 산화물계, 및 할라이드계와 같은 다양한 계열의 무기계 고체전해질에 대한 소재탐색이 이루어졌다(그림 3). 그 중 산화물계 고체전해질은 전기화학적/화학적으로 비교적 안정하다는 강점을 가지고 있으나, 취성(brittleness)이 높아 대면적 전고체전지 적용에는 태생적 한계

가 존재한다. 그에 반해 황화물계 고체전해질은 액체전해질 수준의 높은 이온전도성을 가지고 있으며, 연성이 높아 단순 냉간 압착을 활용한 전고체전지 제작기술을 통해 생산성 확대가 가능하다. 하지만, 공기 노출 시  $\text{H}_2\text{S}$  독성 가스 발생 및 3V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상에서의 산화 불안정성으로 인하여 4V에서 구동하는 층상형  $\text{LiMO}_2$  (M = Ni, Co, Mn 및 Al) 양극소재와의 낮은 호환성이 실사용의 걸림돌이 되고 있다. 최근 재조명 받고 있는 할라이드계 고체전해



그림 2. 유기계 액체전해질과 무기계 고체전해질 비교

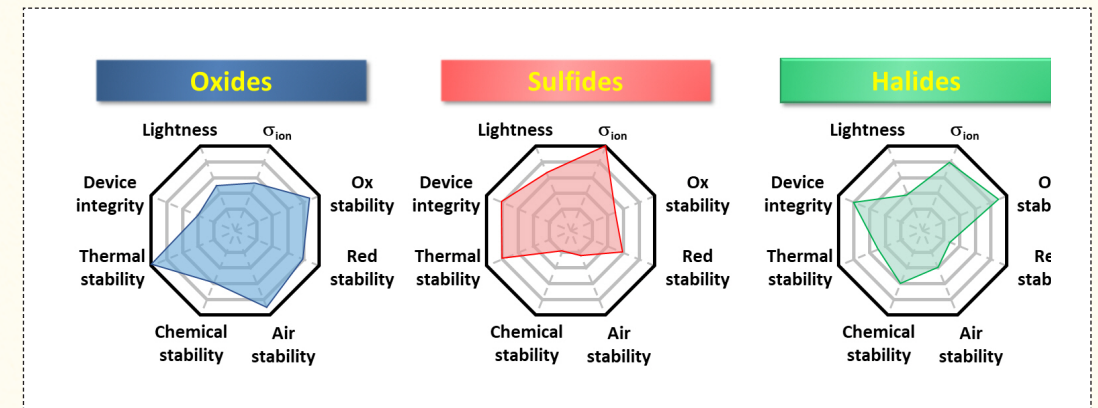


그림 3. 다양한 고체전해질의 소재 특성 비교<sup>2)</sup>

질은 1가 할로젠 음이온과 리튬 이온 간의 약한 결합 강도 덕분에 조성에 따라  $10^{-4}$  S/cm를 상회하는 높은 리튬이온전도도를 가질 수 있으며, 산화물계 및 황화물계 고체전해질의 장점인 우수한 기계적 변형성 및 전기화학적/화학적 안정성을 동시에 보유할 수 있음이 확인되었다.<sup>2)</sup> 하지만 희토류 계열의 희소하고 값비싼 원소(예, Y, Er, Sc, In)를 중심원소로 사용한 경우에 한 해  $\sim 10^{-3}$  S/cm에 달하는 높은 리튬이온전도도를 구현한 연구결과가 보고되어왔으며, 상대적으로 저렴하고 매장량이 풍부한 금속을 활용한 할라이드계 고체전해질 개발에 대한 연구는 부족한 실정이다.

본 기고에서는, 현재 개발되고 있는 리튬전고체전지용 고체전해질 중 대면적화에 적합한 황화물계와 할라이드계 고체전해질의 개발 과정과 전략을 소개하고, 각 소재의 전기화학적 특성을 비롯한 전고체전지 전극 내부의 계면 특성에 관한 최근 연구동향을 개괄한다.

## 2. 본론

### 2-1. 황화물계 고체전해질 기술개발 동향

황화물계 고체전해질은 특유의 연성으로 인해, 냉간 압착(cold-pressing)만으로도 전고체전지에서 사

용 가능한 수준의 전극/고체전해질 계면접촉을 얻을 수 있고, 높은 이온전도도를 가져 벌크형 리튬전고체전지용 고체전해질로 적합해, 관련 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다.<sup>1,3)</sup>

초기 황화물계 고체전해질의 연구는 상온에서  $\sim 10^{-4}$  S/cm 수준의 이온전도도를 가지는 비결정성 재료( $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ )에 집중되었다.<sup>4,5)</sup> 이후, 2001년 최초의 결정질 황화물계 리튬 초이온전도체인 thio-LISICON( $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ )이 보고되었다.<sup>6)</sup> Thio-LISICON의 화학식은  $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}(\text{or Si})_{1-y}\text{M}_{5+y}\text{S}_4$ 으로 산화물계 초고이온 전도체(LISICON,  $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ ) 구조에서 산소를 이온 반지름과 극성이 더 큰 황으로 치환한 조성이다. 따라서 thio-LISICON은 이온전도가 용이한 음이온 구조를 형성하고 이종원소 치환을 통해 고체전해질 구조 내에 리튬 및 vacancy 도입이 가능하여 높은 이온전도성을 보여준다. 이후, 다성분계 시스템을 기반으로 한 결정질 황화물계 고체전해질들이 개발되었다.

황화물계 고체전해질 중 가장 먼저 주목을 받은 조성은  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  이성분계 시스템이다. 대표적인 물질은  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 와  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 로,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  결정 구조는  $\text{PS}_4^{3-}$  사면체로 구성되어 있고,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 은  $\text{PS}_4^{3-}$ 와  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ 가 동일 비율로 구성 되어있다.<sup>7,8)</sup>  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 는 온도가 증가함에 따라서  $\text{PS}_4^{3-}$ 의 배열이 달라져  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\alpha$ -상전이를 가지며,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 의 이온전도도는 상전이 거동과 밀

접한 관련이 있다.<sup>9</sup> 상온에서  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> 구조가 안정하고, 300°C에서  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>가 형성되며, 473°C에서는 고온의  $\alpha$ -상이 형성된다.  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>는 3×10<sup>-7</sup> S/cm의 낮은 이온전도도를 보이는 것과 달리, 300°C 이상에서 형성되는  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>의 리튬 이온전도에 유리한 PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> 배열을 가지고 있다. 일본의 Hayashi 연구팀은 기계화학적 합성된 glass-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>를 150-300°C의 낮은 온도 열처리 후 급속 냉각하여 상온에서 glass-ceramic 형태의  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>를 합성하는데 성공하였고 10<sup>-4</sup>-10<sup>-3</sup> S/cm의 높은 이온전도도를 보고했다.<sup>10</sup> Glass-ceramic 형태의 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>Si<sub>11</sub>도 열처리 후 급속 냉각을 통해서 합성되어 3.2×10<sup>-3</sup> S/cm의 높은 이온전도성을 보여준다.<sup>7</sup> Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 이성분계 시스템에는 고이온전도성 glass-ceramic 소재 뿐만 아니라, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>11</sup>, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>12</sup> 및 아기로드이트(argyrodite)형 황화물 고체 전해질의 모상(mother phase)인 Li<sub>7</sub>PS<sub>6</sub><sup>13</sup> 등 이온전도성(10<sup>-8</sup>-10<sup>-5</sup> S/cm)이 낮은 소재들도 개발되었다. 또한, 최근에는 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>와 같은 결정구조의 1.2 × 10<sup>-3</sup> S/cm을 나타내는 Li<sub>9.6</sub>P<sub>3</sub>Si<sub>12</sub>가 보고되었다.<sup>14</sup>

Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 2성분계에 MS<sub>2</sub>를 추가하면 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-MS<sub>2</sub> (M = Si, Ge, Sn)의 3성분계 평면을 형성하게 된다. 해당 3성분계에서는 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub> 선에 해당하는 조성에서 많은 물질들이 개발되었다. 앞서 언급된 thio-LISICON(Li<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub>)은 대표적인 3성분계 고체 전해질이다. 2011년 일본 Kanno 교수 연구팀은 S<sup>2-</sup> 격자가 입방정계(bcc) 결정 구조를 가지는 초고이온전도성(1.2 × 10<sup>-3</sup> S/cm)의 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>를 보고하였다. 이는, 상온에서 액체 전해질 수준의 이온전도도를 구현한 최초의 고체 전해질로, 전 세계적으로 전고체 전지 분야에 대한 큰 관심을 불러 일으키게 한 결정적인 계기가 되었다.<sup>15</sup> Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>는 (Ge<sub>0.5</sub>P<sub>0.5</sub>)S<sub>4</sub> 사면체, PS<sub>4</sub> 사면체, LiS<sub>4</sub> 사면체 및 LiS<sub>6</sub> 팔면체 구성된 3차원 구조를 갖는다. 많은 실험 및 계산 결과를 통해, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>의 우수한 이온전도성은 c축 방향을 따라 면공유를 하고 있는 LiS<sub>4</sub> 사면체 사슬의 빠른 Li<sup>+</sup> 확산에 의한 것으로 밝혀졌다. 그 후, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>MS<sub>4</sub> 선을 따라 >10<sup>-4</sup> S/cm의 이온전도도를 나타내는 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 계열(예: Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, Li<sub>11</sub>Si<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, Li<sub>9.5</sub>Si<sub>1.74</sub>P<sub>1.44</sub>Si<sub>11.7</sub>Cl<sub>0.3</sub>) 고체 전해질

들이 보고되었다.<sup>14,16,17</sup>

최근, 산업계에서 가장 많은 관심을 받고 있는 아기로드이트(Argyrodite)형 고체 전해질은 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiX 3성분계 평면에 존재한다. 아기로드이트는 고가의 금속 원소가 포함되는 Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> 계열과 달리 저가의 원소를 이용하고 액체 전해질과 비견되는 높은 이온전도성을 가지고 있어 차세대 전고체 전지의 고체 전해질로 많은 연구가 되고 있다. 리튬-아기로드이트는 광석인 Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>가 모상으로 Li<sub>7</sub>PS<sub>6</sub> 조성과 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X = Cl, Br, I) 조성이 보고되었다.<sup>18</sup> 고이온전도성 리튬-아기로드이트 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X(X=Cl, Br)는 입방정계(bcc) 결정 구조에 PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> 사면체로 구성되어 있으며, 격자의 4a 및 4c Wyckoff 위치에 결합이 없는 S<sup>2-</sup> 및 X-이 무질서하게 배열되어 있으며, 4c Wyckoff 음이온 주변에 Li<sup>+</sup> 이 그물망 형태로 존재한다. 리튬-아기로드이트의 이온전도도는 4a 및 4c Wyckoff 위치의 S<sup>2-</sup>와 X-의 무질서도의 영향을 크게 받는다.<sup>19</sup> Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I의 경우 4c Wyckoff 위치에 큰 이온 반지름을 가진 I가 존재하기 어려워 S<sup>2-</sup>는 4c Wyckoff, I는 4a Wyckoff 위치에서만 발견된다. 이는 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I 격자 구조 내부의 Li<sup>+</sup>의 장거리 확산을 억제하여 매우 낮은 이온전도도를 보여준다.<sup>20</sup> 반면 4a 및 4c Wyckoff 위치에서 무질서도를 가진 Li<sub>6</sub>P-S<sub>5</sub>Cl 또는 Li<sub>6</sub>P-S<sub>5</sub>Br는 높은 이온전도성을 보여주고 있다. Nazar 연구팀은 S<sup>2-</sup>/X-의 무질서도를 극대화하기 위해서 S<sup>2-</sup> + Li<sup>+</sup> → Cl로 치환한 Li<sub>5.5</sub>PS<sub>4.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>를 개발하여 상온에서 9.4 × 10<sup>-3</sup> S/cm라는 높은 이온전도도를 얻었다.<sup>21</sup>

황화물계 고체 전해질 개발은 대부분 고온-고상 합성, 멜트-퀵칭(melt-quenching) 및 기계화학적 합성과 같은 전통적인 세라믹 합성방법을 통해 이루어져 왔다. 2013년, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)을 사용한  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>의 습식합성법이 보고된 이래로, 다양한 황화물계 고체 전해질의 습식합성 및 공정에 관한 연구들이 이어져왔다.<sup>22</sup> 습식합성의 장점은 용매를 사용해 균일한 전구체 혼합이 가능하므로 고체 전해질의 대량생산이 용이하며, 고체 전해질 입자의 크기 및 형태 제어가 가능할 수 있다는

점이다. 또한, 균일한 고체 전해질 용액을 이용해 활물질 표면에 균일하게 코팅하거나 복합전극에 함침 시킴으로써, 활물질과 고체 전해질의 계면 접촉을 극대화할 수 있다.<sup>23-26</sup> 하지만, 제한된 용매-전구체 조합으로 인한 습식합성 가능한 고체 전해질 조성의 제한, 용매 건조 후 잔존 용매의 탄화에 의한 전자전도성 증가 및 이온전도도 하락은 습식 합성 고체 전해질의 전고체 전지 활용에 중요한 걸림돌로 남아있다.<sup>27</sup>

## 2-2. 황화물계 고체 전해질의 전기화학적 안정성

무기계 고체 전해질은 액체 전해질보다 넓은 전기화학적 안정성을 가진다는 초기 믿음과 달리, 최근 실험 및 계산 연구 결과는 고체 전해질 또한 좁은 열역학적 전기화학적 안정성 창을 가진 것으로 드러났다. 그림 5a처럼 황화물계 고체 전해질의 이론적인 전기화학적 안정 범위는 매우 좁아 4V급 충상계 양극과 흑연계 음극 또는 리튬 금속을 이용하여 전고체 전지를 구동할 경우, 고체 전해질은 분해되어 계면에 분해 생성물을 형성한다. 분해 생성물이 전자적으로 절연되지만 이온 전도성을 갖는 경우, 리튬 이온 전지의 solid electrolyte interphase (SEI) 층과 마찬가지로 안정적인 passivation 층으로 유지될 수 있다(그림 5b). 반면, 분해 생성물이 이온 및 전자 전도성을 동시에 가지는 경우, 분해반응이 지속되어 전고체 전지 성능 열화의 원인이 된다. 고 에너지 밀도의 전고체 전지를 구현하기 위해서는, 전지의 작동이 고체 전해질의 전기화학적 안정성 창 내에서 이루어지거나 고체 전해질과 전극 사이에 안정적인 passivation 층이 형성이 필수적이다.<sup>28,29</sup>

Li 금속은 3862 mAh/g의 높은 이론 용량과 함께 모든 음극 중 가장 낮은 반응 전압을 가져 이상적인 음극 물질이지만, 대부분의 고체 전해질들은 리튬 금속에 화학적으로 불안정하다. 황화물계 고체 전해질도 마찬가지로 Li 금속과 반응하여 계면에서 분해 생성물이 형성된다. 예컨대, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>와 Li 금속의 환원 반응은 <0.6 V에서 Ge 금속의 환원 및 Li-Ge

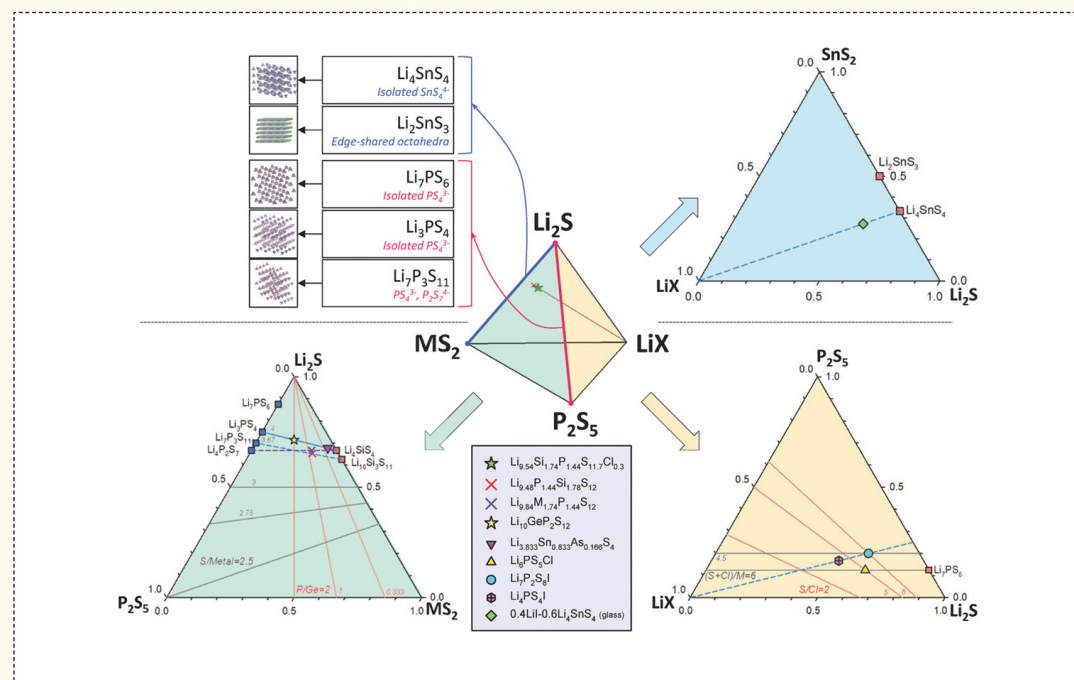


그림 4. 리튬 황화물계 고체 전해질의 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-MS<sub>2</sub>-LiX 4성분계

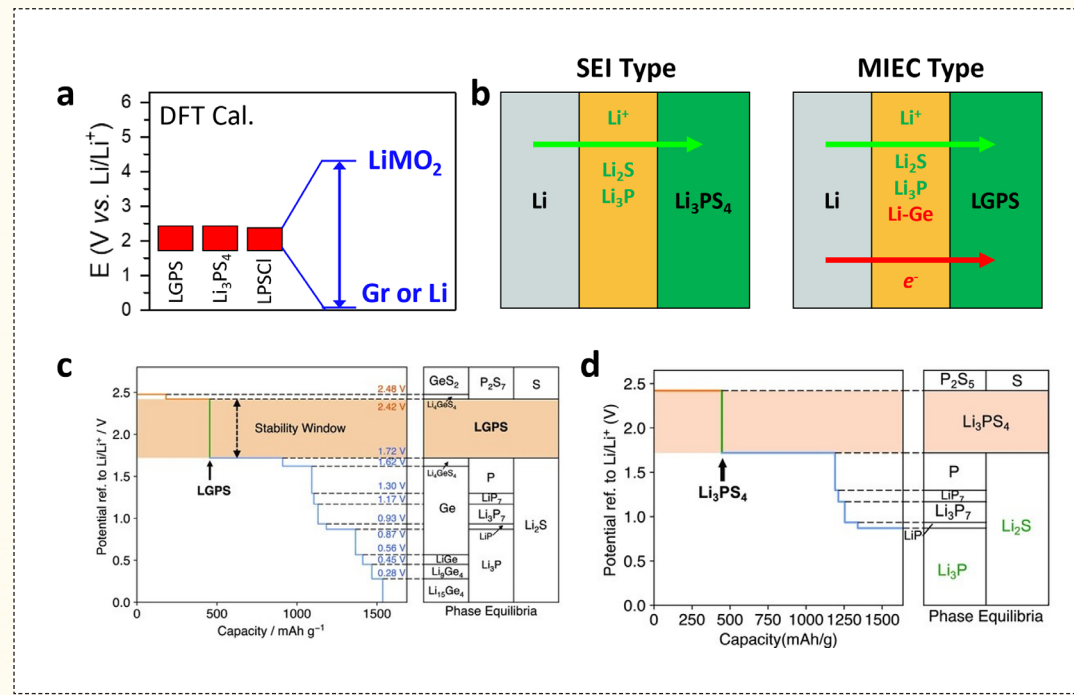


그림 5. a) 황화물계 고체전해질의 전기화학적 안정성과 양극 및 음극의 작동 전압 비교. b)  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  및  $\text{Li}_0\text{GeP}_2\text{S}_2$  (LGPS)와 Li 금속 계면에 전자 또는 이온 전도성에 대한 모식도. 전위에 따른 c)  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  및 d) LGPS의 상평형도.<sup>35,36</sup>

합금화 반응으로 이온 및 전자 전도성 계면 층을 형성한다(그림 5c).<sup>30</sup> 이는, 계면 부반응 생성물의 두께 및 계면 저항을 증가시켜 전고체전지의 전기화학 성능 저하로 이어진다. 반면,  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 은 1.7V에서 환원될 때, 전자는 절연되지만 이온은 전도성이 있는 안정적인 계면( $\text{Li}_3\text{P}$  및  $\text{Li}_2\text{S}$ )이 형성되어, Li 금속-고체 전해질 계면에서의 추가적인 반응은 억제된다(그림 5d).<sup>31</sup> 이렇게, 대부분의 Li-P-S기반 고체전해질은 Li 금속과 안정적으로 계면을 형성한다.

리튬이온전지에서 양극 활물질로 쓰이는 층상형  $\text{LiMO}_2$ , (M = Ni, Co, Mn 및 Al) 양극소재는 전고체 전지에서도 유력한 양극 활물질 후보군이다. 하지만, 층상형 산화물 양극 재료의 작동 전위는 황화물계 고체전해질의 전기화학적 안정성 한계를 넘어선다(그림 5a). 산화 안정성은 일반적으로 해당 고체전해질을 구성하는 음이온에 대응되는 고유한 성질로, 황화물은  $\text{S}^{2-}$ 의 산화가  $>3$  V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에서 발생하기 때문에 전기화학적 안정성이 좋지 않다. 다행히, 황화물계 고체전해질 자체의 산화 부반응물

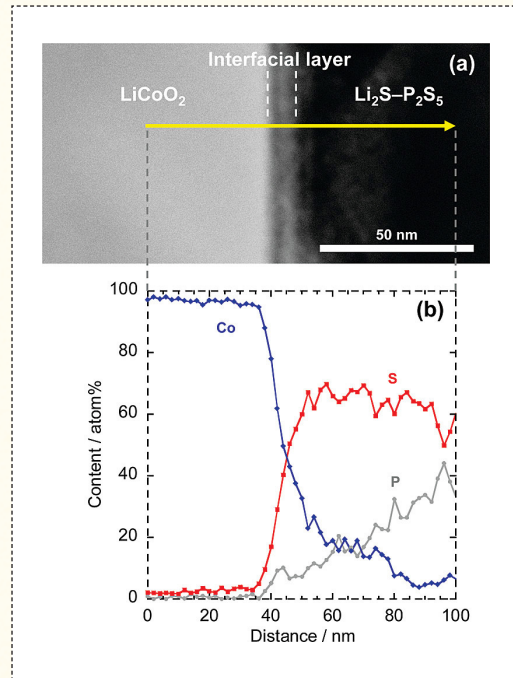


그림 6.  $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  계면에서의 이온 상호확산에 의한 저항층 형성<sup>33</sup>

은 대부분 전기적 절연체로 안정화 계면으로 이용될 수 있어, 고체전해질의 열역학적 안정성 범위 보다

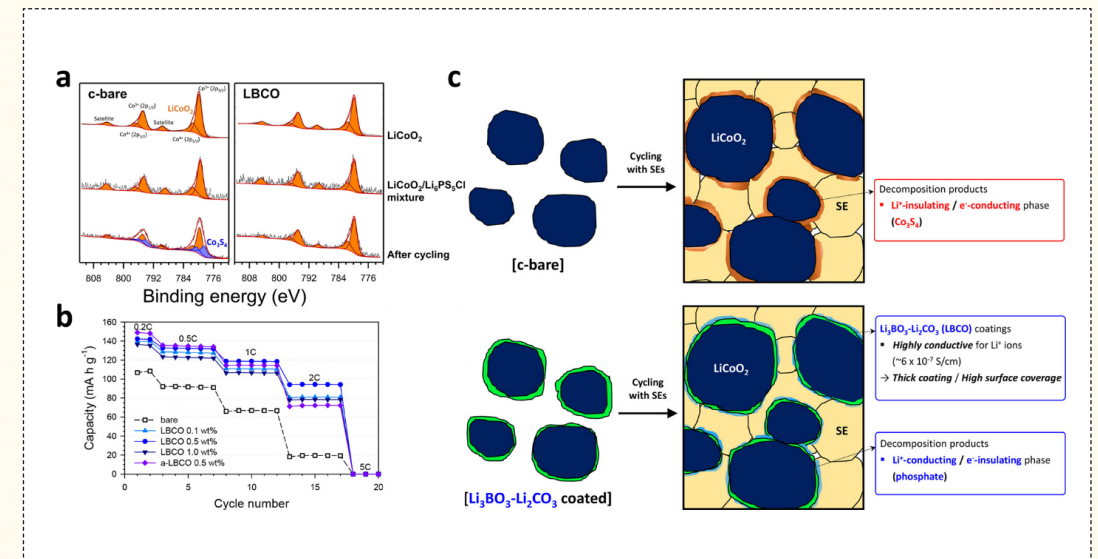


그림 7. a) Bare 및  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ -coated (0.5 wt% of LBO)  $\text{LiCoO}_2$ 의 초기와 충방전후 XPS 결과. b) Bare 및  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ -coated (0.5 wt% of LBO)  $\text{LiCoO}_2$ 를 적용한 전고체전지 충방전 속도 특성 평가. c) 전고체전지 구동 시  $\text{LiCoO}_2$ 의 보호층 적용 유무에 따른 상이한 계면 특성을 보여주는 개략도.<sup>32</sup>

더 넓은 전압 범위에서 셀 구동이 가능하다. 하지만, 층상형 양극소재에 포함된 전이금속으로부터 형성되는 황화물계 전이금속 층( $\text{Co}_2\text{S}_3$ )은 전자 전도성이 있어 안정화 계면으로 작용하지 못해, 전극 내부에 지속적인 부반응을 형성하는 원인이 된다.<sup>29,32</sup> 충전 후  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  고체전해질과  $\text{LiCoO}_2$  계면의 전자현미경 측정 결과, 계면에서 코발트 및 황을 포함하는 새로운 층이 관찰되었고(그림 6),<sup>33</sup> XPS 분석을 통해 새로운 층에서 이온 및 전자 전도성을 모두 가지는  $\text{Co}_2\text{S}_3$ 가 확인되었다(그림 7). 따라서, 고체전해질과 층상형 양극소재 계면의 분해 반응은 고체전해질의 내부로 확장되며 전고체전지 성능열화의 원인이 된다.<sup>32</sup>  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$  등의 산화물 보호 코팅층의 도입을 통해 계면 부반응을 제어함으로써, 성능 퇴화를 크게 개선시킬 수 있다(그림 7).<sup>29,32,34</sup>

### 2-3. 할라이드계 고체전해질 기술개발 동향

1930년대에  $\text{LiX}$  (X = Cl, Br, I)의 이온전도도가 처음 보고된 이래로, 2가의 전이금속을 사용한 할라이드계 스피넬( $\text{Li}_2\text{MCl}_4$ , M = Mg, Zn), 13족 원소 및 Sc, Y 및 La-Lu과 같은 희토류 원소가 포함된 다

양한 할라이드계 고체전해질( $\text{Li}_3\text{MCl}_6$ , M = Sc, Y, and La-Lu)이 보고되었다. 하지만, 이들 대부분의 소재들은  $10^{-6}$  S/cm 이하의 낮은 이온전도도를 보여, 전고체전지 적용에 있어 큰 주목을 받지 못했다.<sup>2</sup> 2018년 일본 파나소닉은 기계화학적으로 합성한 삼방정계(trigonal) 구조의  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$  및 단사정계(monoclinic) 구조의  $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ 이 각각 상온에서 0.51 및  $1.7 \times 10^{-3}$  S/cm의 상당히 높은 이온전도도를 나타내는 결과를 보고했다. 이에, 할라이드 고체전해질이 학계 및 산업계에 큰 관심을 받게 되었고, 이후 높은 이온전도도를 가진 여러 할라이드계 초고이온 전도체가 개발되었다(그림 8a).<sup>2,37</sup> 계산화학 연구에 따르면, 1가의 할라이드 음이온과  $\text{Li}^+$  간의 약한 결합은  $\text{Li}^+$  확산에 있어서 에너지 장벽을 낮춰 우수한 이온전도성을 유발한다(그림 8b).<sup>38</sup> 또한, 할라이드 고체전해질은 중심 금속과 할라이드 음이온 간의 낮은 결합 강도와 할라이드 음이온의 높은 극성 덕분에 우수한 연성을 보이며, 이는 황화물계 고체 전해질과 마찬가지로, 단순 냉간 압착만으로도 전고체전지 제작을 가능케 하여 대량생산에 큰 이점을 제공한다(그림 8c).<sup>38,39</sup> 또한, 할라이드 고체전해질의 우수한 전기화학 안정성은 보호층 적용 없이 4

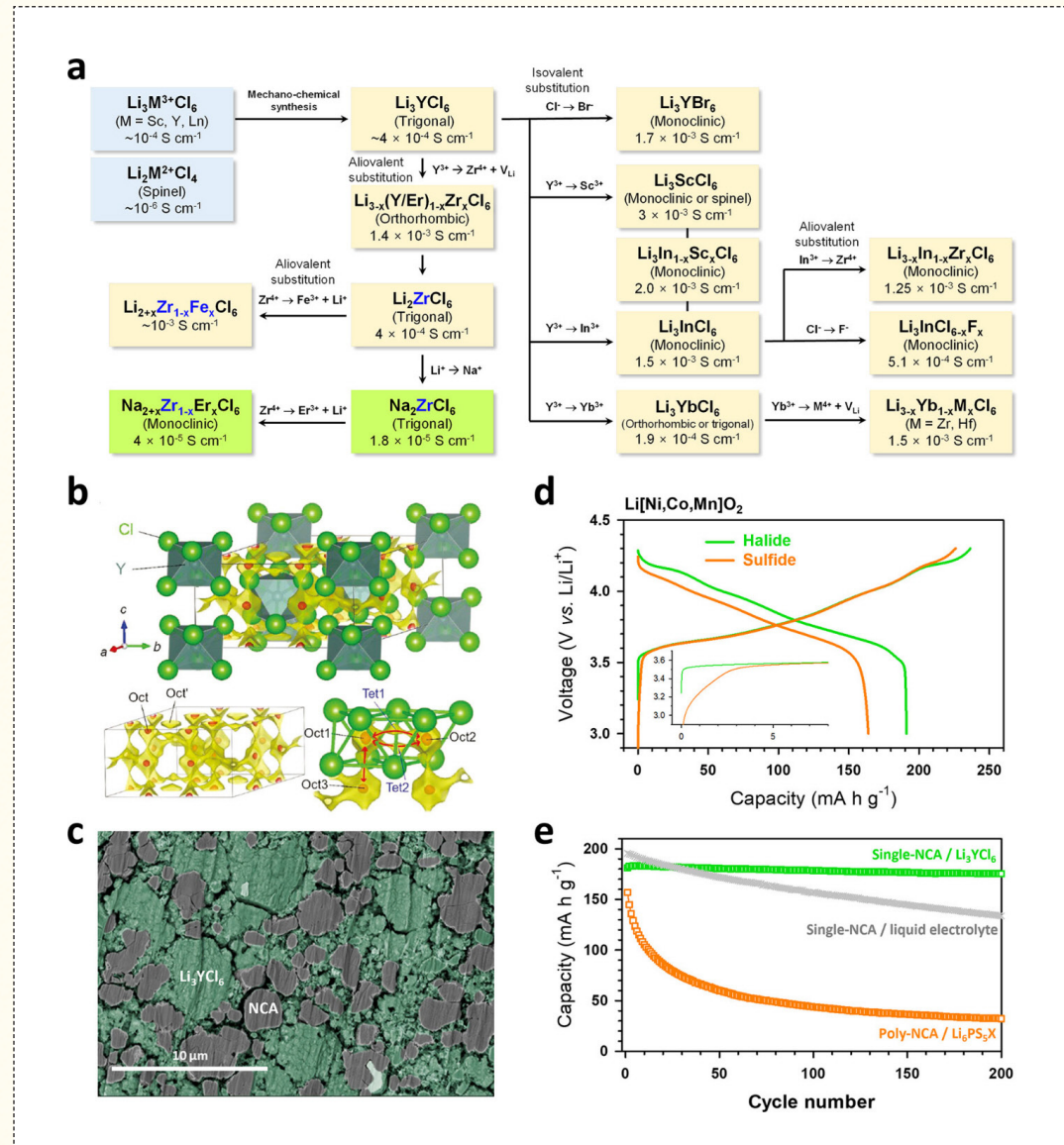


그림 8. 할라이드 고체전해질의 개발 진행 상황. b) Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>의 결정 구조 및 리튬이온 전도 통로. c) Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>와 단결정 LiNi<sub>0.88</sub>Co<sub>0.11</sub>Al<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> (NCA) 전극 단면. 황화물계 (LPSC) 및 할라이드(Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>)를 적용한 NCA 전극의 d) 첫 사이클 충방전 전압 프로파일 및 e) 사이클 성능<sup>2,37,38</sup>

V급 층상형 LiMO<sub>2</sub> (M = Ni, Co, Mn 및 Al) 양극소재와 안정적인 계면을 형성하여 전고체전지 구동 시 우수한 용량과 높은 초기 쿨롱효율을 구현할 수 있다(그림 8d, e).<sup>39</sup>

할라이드계 고체전해질 중 Li<sub>3</sub>MCl<sub>6</sub>은 고이온전도도를 보이는 다수의 조성을 포함하고 있다. Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> (trigonal,  $P\bar{3}m1$ ,  $5.1 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>37</sup>, Li<sub>3</sub>YbCl<sub>6</sub> (orthorhombic,  $Pnma$ ,  $1.4 \times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>40</sup>, Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> (monoclinic,  $C2/m$ ,  $1.5 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>41</sup>, and Li<sub>3</sub>ScCl<sub>6</sub> (monoclinic,  $C2/m$ ,  $3.0 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>)<sup>42</sup>은 상

온에서  $1 \times 10^{-3}$  S/cm 이상의 이온전도도를 보이는 대표적인 고체전해질들이다. 또한, 할라이드 고체전해질은 이종원소 치환을 이용하여 단위 셀 내부에 리튬 또는 vacancy의 양을 증가시켜 이온전도도를 향상시킬 수 있다. Zr<sup>4+</sup>로 치환된 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 또는 Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> 및 Fe<sup>3+</sup>로 치환된 Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> (Li<sub>2.5</sub>Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Cl<sub>6</sub>,  $1.4 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>; Li<sub>2.7</sub>In<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>Cl<sub>6</sub>,  $2.1 \times 10^{-3}$  S cm<sup>-1</sup>; 및 Li<sub>2.25</sub>Zr<sub>0.75</sub>Fe<sub>0.25</sub>Cl<sub>6</sub>,  $1.0 \times 10^{-3}$  S/cm)과 같은 향상된 이온전도도를 가진 할라이드 고체전해질이 보고되었다.<sup>43-45</sup> 하지만, 주로 희토류 및 귀금속 계열의 희

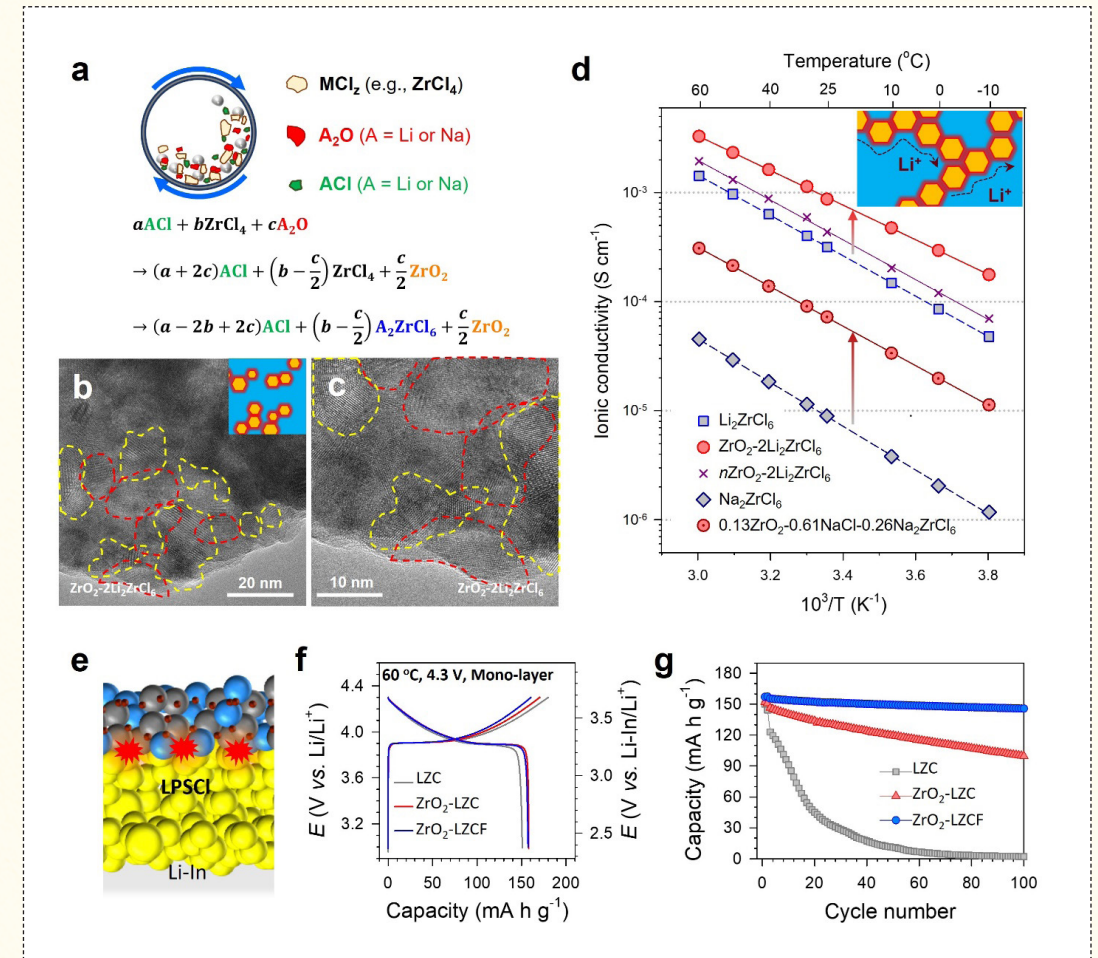


그림 9. a) 금속산화물-고체전해질 나노복합체(ACl-ZrO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>, A=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)의 기계화학적 합성 모드도. b) 저배율 및 c) 고배율에서 ZrO<sub>2</sub>-2Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>의 cryo-HRTEM 이미지. d) 할라이드 고체전해질 및 금속산화물-고체전해질 나노복합체의 온도에 따른 이온전도도. e) 할라이드 고체전해질을 양극층에 황화물계 고체전해질을 중간층으로 이용한 전고체전지 모드도. 할라이드 고체전해질 또는 금속산화물-고체전해질 나노복합체를 적용한 LiCoO<sub>2</sub> 전극의 f) 첫 사이클 충진/방전 프로파일 및 g) 사이클.

소하고 값비싼 원소(Y, Er, Sc, In)를 중심원소로 사용한 경우에 한 해,  $\sim 10^{-3}$  S/cm 이상의 높은 이온전도도의 연구결과가 보고되어 왔으며, 상대적으로 저렴하고 매장량이 풍부한 금속을 활용한 할라이드계 고체전해질 개발에 대한 연구는 부족한 실정이다. 최근, 희소성이 높은 희토류 금속을 배제하고 매장량이 풍부한 원소들로 구성된 새로운 조성의 Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub> 및 Li<sub>2+x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub> 고이온전도성 할라이드계 고체전해질이 개발되었다.<sup>44</sup> 기계화학적으로 합성된 Li<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>의 X-선 회절 패턴은 육방조밀형(hcp) 삼방정계(trigonal) Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>(공간군:  $P\bar{3}m1$ )의 X-선 회절 결과와 일치하며, 이온전도도가  $4.0 \times 10^{-4}$  S/cm 로 확인되었다. 리튬이온전도도 및 비용 효율 극대화를 위해

Zr<sup>4+</sup> 일부를 Fe<sup>3+</sup>로 치환된 Li<sub>2+x</sub>Zr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Cl<sub>6</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) 조성 또한 개발되었으며, 최대  $1.0 \times 10^{-3}$  S/cm의 높은 이온전도도가 달성되었다.

현재, 이온 전도도를 향상시키기 위해 가장 많이 사용되는 방법은 조성 제어 및 구조 탐색이지만, 이러한 방법을 사용하더라도 달성된 최고 이온 전도도는 약  $\sim 10^{-3}$  S/cm에 머물고 있다. 최근, 본 연구팀은 기계화학적 합성법을 이용해 금속산화물-고체전해질 나노복합체(ACl-ZrO<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>ZrCl<sub>6</sub>, A=Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>)를 성공적으로 제조하였다(그림 9a). 할라이드 고체전해질 내부에 절연체인 ZrO<sub>2</sub>가 나노 크기의 그물망 형태로 존재하지만, 고체전해질과 ZrO<sub>2</sub> 계면의 초고이온전도 현상을 이용해  $\sim 10^{-3}$  S/cm 이상의 높은 이온

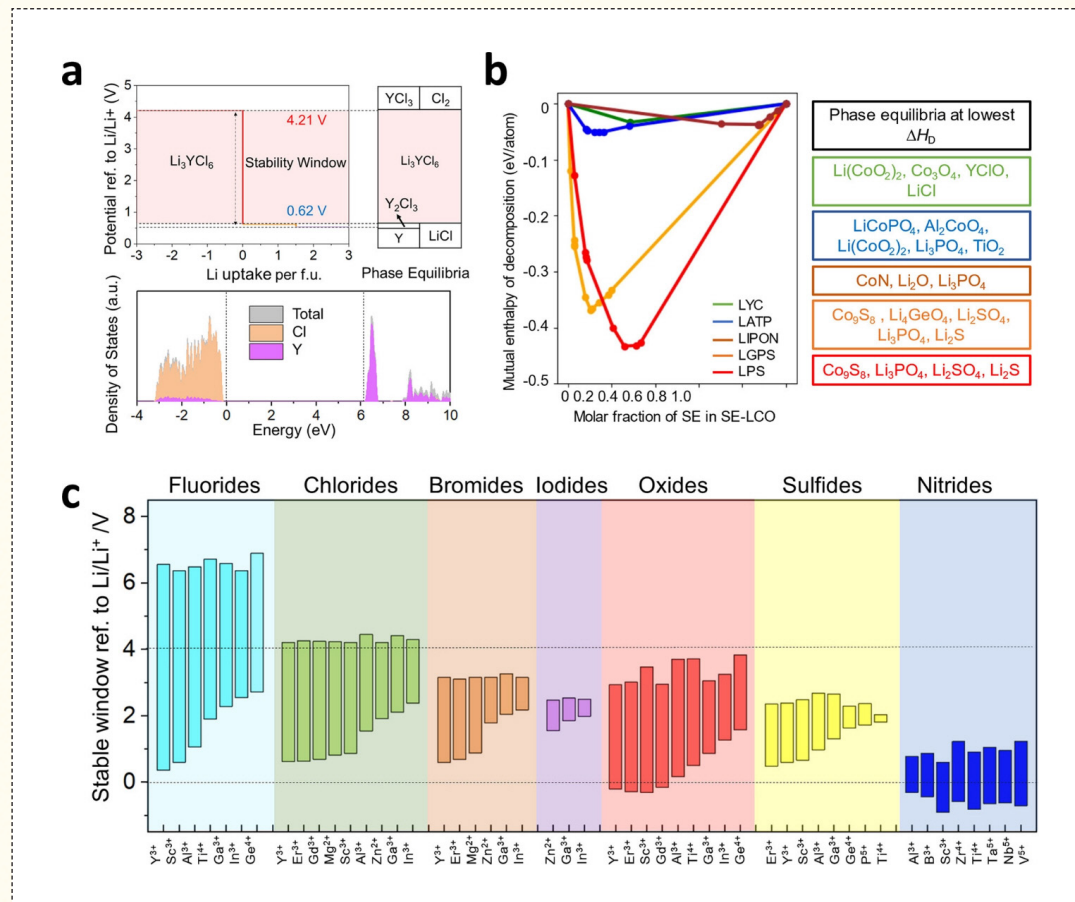


그림 10. 할라이드 고체전해질의 열역학적 전기화학 안정성 창과 층상형 양극재료와의 안정성 계산 결과. a) 전위 따른 Li3YCl6의 상평형도. b) 할라이드 고체전해질과 층상형 양극재료에 대한 반응 엔탈피 계산. c) 플루오라이드, 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 산화물, 황화물 및 질화물의 열역학적 고유 전기화학 안정성 창.<sup>38</sup>

전도도를 달성할 수 있다(그림 9b-d). 더욱이, 금속 산화물-고체전해질 나노복합체 기술은 우수한 전기 화학적 안정성까지 동시에 갖출 수 있어 고전압 양극 및 황화물계 고체전해질과의 호환성 문제를 해결하였다(그림 9e-g).<sup>46</sup>

#### 2-4. 할라이드계 고체전해질의 전기화학적 안정성

할라이드 고체전해질은 우수한 산화 안정성과 무른 기계적 특성의 장점이 돋보이지만, 단점 또한 존재한다. 환원 안정성이 취약해 Li 금속, 흑연 및 실리콘과 같은 대표적인 음극에 적용할 수 없다. 본 부분에서는 할라이드 고체전해질의 전기화학적 안정성에 대해서 논한다.

할라이드 고체전해질은 우수한 산화안정성과 함께, 층상형 LiMO<sub>2</sub> (M = Ni, Co, Mn 및 Al) 양극소재와 뛰어난 계면 호환성을 가짐이 확인되었다.<sup>38</sup> 계산화학을 통한 연구에서는 염화물계 고체전해질인 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>의 안정적 전압 한계가 4.21V(vs Li/Li\*)로 예측됐다. 이는, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(1.72-2.29 V), Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>(1.71-2.31 V), Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(2.17-4.21 V) 및 Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub>(1.75-3.71 V)와 같은 산화물 및 황화물 고체전해질보다 높은 값이다. 또한, 할라이드 고체전해질이 황화물계 고체전해질 보다 층상형 LiMO<sub>2</sub> 양극소재와 더 안정적인 계면 특성을 보인다는 것도 밝혀졌다.<sup>38</sup> 황화물계 고체전해질의 경우, Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>와 LiCoO<sub>2</sub>, Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>의 반응 에너지는 각각 -322 및 -476 meV/atom인 반면, Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>와 LiCoO<sub>2</sub>와의 반응에너지는 -33 meV/atom로 그

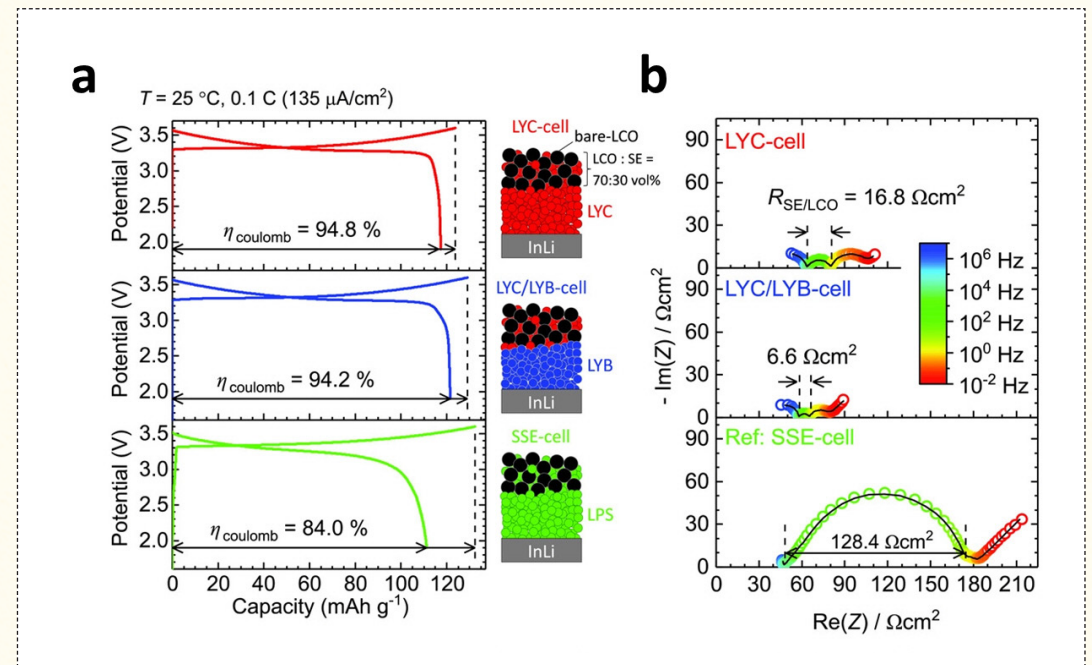


그림 11. a) 전고체전지 초기 충전/방전 결과. b) 첫 충전 후 전고체전지의 임피던스 결과.<sup>39</sup>

절대값이 훨씬 작기 때문에, 안정적인 계면 특성을 가짐을 예측할 수 있다(그림 10b). 실제로, 할라이드 고체전해질과 층상형 LiMO<sub>2</sub> 양극소재를 복합화 하였을 때, 황화물계 고체전해질을 사용한 경우보다 우수한 성능을 얻을 수 있다. 할라이드 고체전해질과 층상형 LiMO<sub>2</sub> 양극 소재를 이용한 연구에서, 보호층이 없는 LiCoO<sub>2</sub> 전극에 할라이드 고체전해질인 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 또는 황화물계 고체전해질인 Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>를 적용하여 전고체전지를 구동한 결과가 그림 11에 도시되었다. 할라이드 고체전해질을 사용할 때, 황화물계 고체전해질의 경우보다 높은 초기 쿨롱 효율 및 방전 용량을 보였고 전기화학 임피던스 스펙트럼(EIS) 측정 결과, Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>을 사용할 때 상대적으로 낮은 계면 저항(16.8 Ω·cm<sup>2</sup>)을 보임을 확인할 수 있다. 계산 및 실험 결과를 종합할 때 할라이드 고체전해질과 4V 급 층상형 양극소재의 조합은 고에너지밀도의 전고체전지를 상용화를 위한 기술적 단초가 될 수 있다.

할라이드 고체전해질은 환원 안정성이 낮아 음극에 적용하는 것은 어렵다(그림 10a). Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub> 및 Li<sub>3</sub>YBr<sub>6</sub>은 0.59 및 0.62V(vs Li/Li\*)의 전기화학적

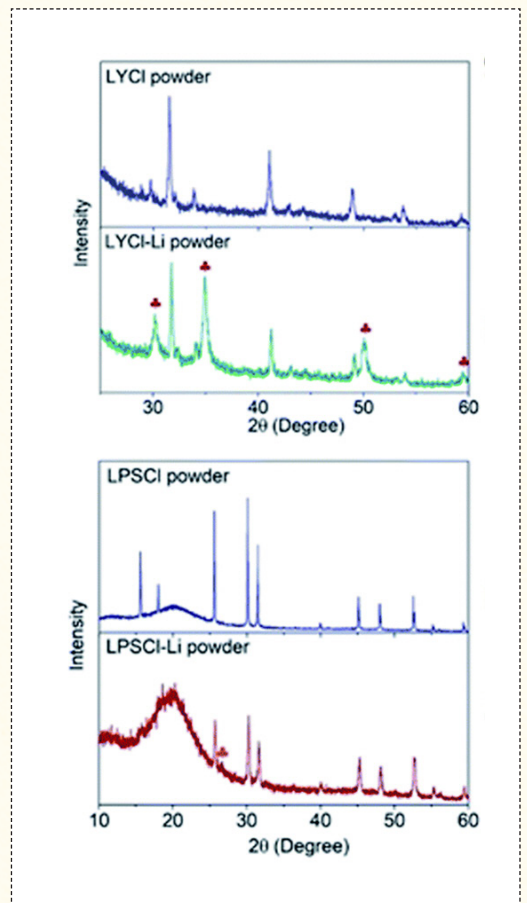


그림 12. 리튬 금속과 고체전해질 혼합 전후의 XRD 결과.<sup>47</sup>

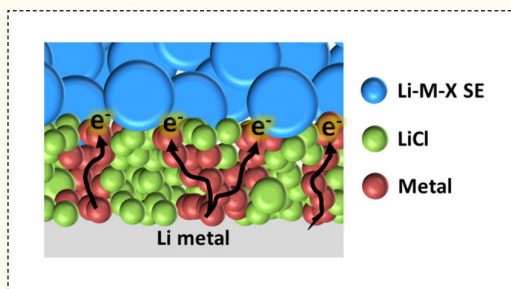


그림 13. 할라이드 고체전해질과 리튬 금속 계면 분해 메커니즘에 대한 모식도.<sup>2</sup>

환원안정성 한계를 가진다. 황화물계(Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl) 및 할라이드(Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>) 고체전해질의 Li 금속과의 반응성을 비교하기 위한 전해질-Li 혼합물에 대한 XRD 분석 결과가 그림 12에 도시되어 있다.<sup>47</sup> Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl-Li 혼합물에서는 Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl의 XRD 피크가 유지되었지만, Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>-Li 혼합물에서는 Li<sub>3</sub>YCl<sub>6</sub>의 고유의 피크가 붕괴되고 LiCl 피크가 나타난다. 앞서 언급한 바와 같이, 황화물계 고체전해질은 Li 금속과 접촉하거나 낮은 전위에서 Li<sub>2</sub>S 및 Li<sub>3</sub>P로 분해되며, 이러한 분해 생성물은 전자 경로를 막으면서 Li<sup>+</sup> 이온 경로는 유지하여 Li 금속과 안정적인 계면을 제공한다. 반면, 할라이드 고체전해질은 Li 금속과 접촉해 LiX와 중심금속으로 환원된다. 이때, 금속(Y 또는 In)의 전자 전도성으로 인해 전기화학적 환원 반응은 지속되어 전고체전지 성능열화의 원인이 된다(그림 13). 이러한 점을 고려할 때, 음극층에 황화물계 고체전해질을 사용하고 양극층은 황화물계 대신 염화물계 고체전해질을 적용하는 전고체전지가 두 종류의 고체전해질의 이점을 모두 얻을 수 있다는 점에서 대안이 될 수 있다.

### 3. 맺음말

고성능 전고체 전지를 구현하는데 있어서 핵심은, 적합한 고성능 고체전해질의 개발이라 할 수 있다. Thio-LISICON 및 Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glass ceramic과 같은 황화물계 리튬 초이온전도체의 발견 이래로, 현재까지 아키로다이트 소재 등 높은 이온전도성의 많은

황화물계 고체전해질이 개발되었다. 그러나 과거의 고체전해질에 대한 연구는 대부분 높은 이온전도도를 확보하는 것에 국한되었던 반면, 우수한 성능의 전고체전지를 제작하기 위해서는 고체전해질의 전기화학적 안정성, 화학적 안정성, 기계적 성질 등 다양한 측면에 대한 종합적인 기술개발이 필요하다. 특히, 황화물계 소재의 낮은 전기화학적 산화안정성 (> 3 V vs Li/Li<sup>+</sup>) 및 층상형 LiMO<sub>2</sub> 양극 소재와의 호환성 한계를 극복하기 위해서는, 최근 개발되고 있는 우수한 산화안정성을 지닌 할라이드계 고체전해질 소재와의 복합화/하이브리드화가 중요한 돌파구가 될 수 있다.

그러나, 희토류 및 귀금속을 사용하는 할라이드 고체전해질은 대량생산 관점에서 여전히 문제가 남아있다. 따라서, 할라이드 고체전해질의 우수한 산화 안정성을 유지하면서 황화물계 고체전해질 수준의 가격을 유지할 수 있고 대량생산이 가능한 저가의 Zr 기반의 할라이드 고체전해질 관련 기술 개발은 주목할 부분이다. 할라이드계 및 황화물계 고체전해질을 복합화/하이브리드화 할 때, 이종의 고체전해질 계면에서 발생하는 부반응 또한 고려되어야 기술적 이슈이다.

전술한 고체전해질의 특성은 궁극적으로 전고체전지의 에너지밀도 향상과 공정성 및 경제성과 밀접한 관련이 있다. 때문에, 전고체전지의 특성에 대한 이해를 바탕으로 관련 소재에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다. 더불어, 고체전해질의 합성 기술, 효율적인 전극층 제조 기술, 고체전해질 함량 최소화 기술 등 전고체전지 제조에 관한 기술개발이 뒤따라야 할 것이다.

### [ 참고문헌 ]

1. Park, K. H. et al. Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Adv. Energy Mater.* 8, 1800035 (2018).
2. Kwak, H. et al. Emerging Halide Superionic

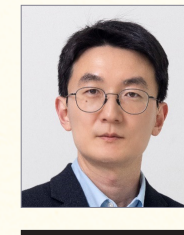
3. Lee, Y.-G. et al. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes. *Nat. Energy* 5, 299-308 (2020).
4. Sakamoto, R., Tatsumisago, M. & Minami, T. Preparation of Fast Lithium Ion Conducting Glasses in the System Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>N. *J. Phys. Chem. B* 103, 4029-4031 (1999).
5. Mercier, R., Malugani, J.-P., Fahys, B. & Robert, G. Superionic conduction in Li<sub>2</sub>S - P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> - LiI glasses. *Solid State Ion.* 5, 663-666 (1981).
6. Kanno, R. & Murayama, M. Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li<sub>2</sub>S GeS<sub>2</sub> P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> System. *J. Electrochem. Soc.* 148, A742 (2001).
7. Mizuno, F., Hayashi, A., Tadanaga, K. & Tatsumisago, M. New, Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> Glasses. *Adv. Mater.* 17, 918-921 (2005).
8. Seino, Y., Ota, T., Takada, K., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* 7, 627-631 (2014).
9. Homma, K. et al. Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. *Solid State Ion.* 182, 53-58 (2011).
10. Hayashi, A., Hama, S., Minami, T. & Tatsumisago, M. Formation of superionic crystals from mechanically milled Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses. *Electrochem. commun.* 5, 111-114 (2003).
11. Dietrich, C. et al. Lithium ion conductivity in Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses - building units and local structure evolution during the crystallization of superionic conductors Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> and

12. Hood, Z. D. et al. Structural and electrolyte properties of Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>. *Solid State Ion.* 284, 61-70 (2016).
13. Brice, J. F. *CR Acad. Sci. Ser. IIC* 283, 581-584 (1976).
14. Kato, Y. et al. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy* 1, 16030 (2016).
15. Kamaya, N. et al. A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* 10, 682-686 (2011).
16. Bron, P. et al. Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>: An Affordable Lithium Superionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 15694-15697 (2013).
17. Kuhn, A. et al. A new ultrafast superionic Li-conductor: ion dynamics in Li<sub>11</sub>Si<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>12</sub> and comparison with other tetragonal LGPS-type electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 14669-14674 (2014).
18. Deiseroth, H.-J. et al. Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li<sup>+</sup> Mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 755-758 (2008).
19. Chen, H. M., Maohua, C. & Adams, S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 16494-16506 (2015).
20. Rayavarapu, P. R., Sharma, N., Peterson, V. K. & Adams, S. Variation in structure and Li<sup>+</sup>-ion migration in argyrodite-type Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) solid electrolytes. *J. Solid State Electrochem.* 16, 1807-1813 (2012).
21. Adeli, P. et al. Boosting Solid-State Diffusivity and Conductivity in Lithium Superionic Argyrodites by Halide Substitution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 8681-8686 (2019).
22. Liu, Z. et al. Anomalous High Ionic Conductivity of Nanoporous β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>. *J. Am. Chem.*

- Soc. 135, 975-978 (2013).
23. Park, K. H. et al. Solution-Processable Glass LiI-Li4SnS4 Superionic Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 28, 1874-1883 (2016).
  24. Banerjee, A. et al. Na3SbS4: A Solution Processable Sodium Superionic Conductor for All-Solid-State Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 9634-9638 (2016).
  25. Kim, D. H. et al. Infiltration of Solution-Processable Solid Electrolytes into Conventional Li-Ion-Battery Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* 17, 3013-3020 (2017).
  26. Lee, J. E. et al. Universal Solution Synthesis of Sulfide Solid Electrolytes Using Alkahest for All-Solid-State Batteries. *Adv. Mater.* 34, 2200083 (2022).
  27. Woo, J. et al. Liquid-Phase Synthesis of Highly Deformable and Air-Stable Sn-Substituted Li3PS4 for All-Solid-State Batteries Fabricated and Operated under Low Pressures. *Adv. Energy Mater.* 13, 2203292 (2023).
  28. Shin, B. R. et al. Comparative Study of TiS2/Li-In All-Solid-State Lithium Batteries Using Glass-Ceramic Li3PS4 and Li10GeP2S12 Solid Electrolytes. *Electrochim. Acta* 146, 395-402 (2014).
  29. Richards, W. D., Miara, L. J., Wang, Y., Kim, J. C. & Ceder, G. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* 28, 266-273 (2016).
  30. Jun, S. et al. Operando Differential Electrochemical Pressiometry for Probing Electrochemo-Mechanics in All-Solid-State Batteries. *Advanced Functional Materials* 30, 2002535 (2020).
  31. Wenzel, S. et al. Interfacial Reactivity Benchmarking of the Sodium Ion Conductors Na3PS4 and Sodium  $\beta$ -Alumina for Protected Sodium Metal Anodes and Sodium All-Solid-State Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 28216-28224 (2016).
  32. Jung, S. H. et al. Li3BO3-Li2CO3: Rationally Designed Buffering Phase for Sulfide All-Solid-State Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* 30, 8190-8200 (2018).
  33. Sakuda, A., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Interfacial Observation between LiCoO2 Electrode and Li2S-P2S5 Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy. *Chem. Mater.* 22, 949-956 (2010).
  34. Ohta, N. et al. LiNbO3-coated LiCoO2 as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries. *Electrochem. commun.* 9, 1486-1490 (2007).
  35. Han, F., Zhu, Y., He, X., Mo, Y. & Wang, C. Electrochemical Stability of Li10GeP2S12 and Li7La3Zr2O12 Solid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* 6, 1501590 (2016).
  36. Zhu, Y., He, X. & Mo, Y. Strategies Based on Nitride Materials Chemistry to Stabilize Li Metal Anode. *Adv. Sci.* 4, 1600517 (2017).
  37. Asano, T. et al. Solid Halide Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity for Application in 4 V Class Bulk-Type All-Solid-State Batteries. *Adv. Mater.* 30, 1803075 (2018).
  38. Wang, S. et al. Lithium Chlorides and Bromides as Promising Solid-State Chemistries for Fast Ion Conductors with Good Electrochemical Stability. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, 8039-8043 (2019).
  39. Han, Y. et al. Single- or Poly-Crystalline Ni-Rich Layered Cathode, Sulfide or Halide Solid Electrolyte: Which Will be the Winners for All-Solid-State Batteries? *Adv. Energy Mater.* 11, 2100126 (2021).
  40. Park, J. et al. Heat treatment protocol for modulating ionic conductivity via structural evolution of Li3-xYb1-xMxCl6 (M = Hf<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>) new halide superionic conductors for all-solid-state batteries. *Chem. Eng. J.* 425, 130630 (2021).
  41. Li, X. et al. Air-stable Li3InCl6 electrolyte with high voltage compatibility for all-solid-state batteries. *Energy Environ. Sci.* 12, 2665-2671 (2019).
  42. Liang, J. et al. Site-Occupation-Tuned Superionic Li<sub>x</sub>ScCl<sub>3+x</sub>Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 142, 7012-7022 (2020).
  43. Park, K.-H. et al. High-Voltage Superionic Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Li-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* 5, 533-539 (2020).
  44. Kwak, H. et al. New Cost-Effective Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries: Mechanochemically Prepared Fe<sup>3+</sup>-Substituted Li2ZrCl6. *Adv. Energy Mater.* 11, 2003190 (2021).
  45. Kwak, H. et al. Li<sup>+</sup> conduction in aliovalent-substituted monoclinic Li2ZrCl6 for all-solid-state batteries: Li2+xZr1-xMxCl6 (M = In, Sc). *Chem. Eng. J.* 437, 135413 (2022).
  46. Kwak, H. et al. Boosting the interfacial superionic conduction of halide solid electrolytes for all-solid-state batteries. *Nat. Commun.* 14, 2459 (2023).
  47. Ji, W., Zheng, D., Zhang, X., Ding, T. & Qu, D. A kinetically stable anode interface for Li3YCl6-based all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* 9, 15012-15018 (2021).



**곽하람 박사**  
 - 울산과학기술원 화학공학과 학사  
 - 한양대학교 에너지공학과 석사/박사  
 - 연세대학교, 박사 후 연구원



**정윤석 교수**  
 - 서울대학교 화공생명공학부 학사  
 - 서울대학교 화공생명공학부 석사/박사  
 - University of Colorado Boulder, 박사 후 연구원  
 - The University of Texas at Austin, 박사 후 연구원  
 - National Renewable Energy Laboratory, 박사 후 연구원  
 - 울산과학기술원, 조교수/부교수  
 - 한양대학교, 부교수  
 - 연세대학교 화공생명공학과 부교수