

## 전고체전지 상용화를 위한 황화물 고체전해질 기술 개발 동향

하 윤 철\*

한국전기연구원 차세대전지연구센터  
(2021년 5월 24일 접수, 2021년 6월 9일 수정, 2021년 6월 10일 채택)

## Recent Trends in Sulfide Solid Electrolyte Technology for the Practical Development of All-Solid-State Batteries

Yoon-Cheol Ha\*

Next-Generation Battery Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute (KERI),  
12 Jeongjeui-gil, Seongsan-gu, Changwon 51543, Korea

(Received 24 May 2021 : Revised 9 June 2021 : Accepted 10 June 2021)

**초록:** 본 논문에서는 차세대 전지 중 가장 주목받고 있는 전지 중 하나인 전고체전지의 상용화를 위한 황화물 계 고체전해질 기술의 개발 동향을 살펴 보고, 특히 대량 생산이 용이한 액상합성법과 최근 한국전기연구원에서 개발한 공침 제조기술에 대해 소개한다.

**주제어:** 황화물, 고체전해질, 전고체전지, 대량생산, 용액합성

**Abstract:** This paper presents the recent trends in the development of sulfide solid electrolytes for all-solid-state batteries which have been considered as one of the most promising next-generation batteries. In particular, the solution synthesis routes including recently developed co-precipitation method are introduced in view of the mass-production of sulfide solid electrolytes.

**Keywords:** Sulfides, Solid electrolyte, All-solid-state batteries, mass-production, solution synthesis

### 1. 서 론

1991년 휴대용 전기기기의 전원으로 일본 SONY사에서 상용화에 성공한 리튬이온전지는 최근 전기자동차(EV) 및 에너지저장장치(ESS)에까지 폭넓게 적용되면서, 바야흐로 탄소중립 사회를 향한 핵심 요소가 되고 있다.<sup>1)</sup> 즉, 화석연료를 대체한 태양광, 풍력 등 신재생에너지 활용도 제고, 수용가 전력 수요관리, 전력계통 주파수 조정 등 전력산업의 탄소 중립화뿐만 아니라 향후 수년 내 내연기관 생산을 중단할 수 있을 정도의 시장경쟁력 있는 EV의 대량 보급에도 리튬이온전지가 핵심적인 역할을 한다. 그러나, 현재의 리튬이온전지는 대부분 가연성의 유기 액체전해질을 사용하므로 제한된 조건(전압, 전류, 온도 등)에서만 운용되어야 하며, 이를 벗어날 경우 근원적으로 화재에 취약

할 수 밖에 없다.

Table 1은 국내 ESS 보급 및 확산 정책으로 설치 및 운용 중이던 리튬이온전지 ESS의 화재사고 사례를 정리한 것이다. 이러한 중대형 화재사고를 미연에 방지하기 위해서는 가연성 액체전해질을 불연성 고체전해질로 대체하는 것이 가장 근원적인 해법이라 할 수 있다. 본 기고에서는 다양한 차세대 리튬 이차전지 중 EV 및 ESS에 요구되는 성능에 가장 부합할 수 있을 것으로 예상되는 전고체전지용 황화물 고체전해질 기술의 현황을 살펴보고, 최근 한국전기연구원에서 개발한 황화리튬을 사용하지 않는 공침(co-precipitation)형 제조기술을 소개한다.

\*Corresponding Author: [Tel: +82-55-280-1368; E-mail: ycha@keri.re.kr]

© 2021 The Korean Battery Society

Table 1. Summary of ESS accidents in Korea

| 순번 | 지 역   | 용량<br>(MWh) | 용도   | 설치지형 | 건물형태   | 사고일      | 운용기간    | 사고유형      |
|----|-------|-------------|------|------|--------|----------|---------|-----------|
| 1  | 전북 고창 | 1.46        | 풍력   | 해안가  | 컨테이너   | 17.08.02 | -       | 설치 중 (보관) |
| 2  | 경북 경산 | 8.6         | 주파수  | 산지   | 컨테이너   | 18.05.02 | 1년 10개월 | 수리점검 중    |
| 3  | 전남 영암 | 14          | 풍력   | 산지   | 조립식패널  | 18.06.02 | 2년 5개월  | 수리점검중     |
| 4  | 전남 군산 | 18.965      | 태양광  | 해안가  | 조립식패널  | 18.06.15 | 6개월     | 충전 후 휴지 중 |
| 5  | 전남 해남 | 2.99        | 태양광  | 해안가  | 조립식패널  | 18.07.12 | 7개월     | 충전 후 휴지 중 |
| 6  | 경남 거창 | 9.7         | 풍력   | 산지   | 조립식패널  | 18.07.21 | 1년 7개월  | 충전 후 휴지 중 |
| 7  | 세종    | 18          | 수요관리 | 공장지대 | 조립식패널  | 18.07.28 | -       | 설치 중 (시공) |
| 8  | 충북 영동 | 5.989       | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 18.09.01 | 8개월     | 충전 후 휴지 중 |
| 9  | 충남 태안 | 6           | 태양광  | 해안가  | 조립식패널  | 18.09.07 | -       | 설치 중 (시공) |
| 10 | 제주    | 0.18        | 태양광  | 상업지역 | 콘크리트   | 18.09.14 | 4년      | 충전 중      |
| 11 | 경기 용인 | 17.7        | 주파수  | 공장주변 | 컨테이너   | 18.10.18 | 2년 7개월  | 수리점검중     |
| 12 | 경북 영주 | 3.66        | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 18.11.12 | 9개월     | 충전 후 휴지 중 |
| 13 | 충남 천안 | 1.22        | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 18.11.12 | 11개월    | 충전 후 휴지 중 |
| 14 | 충북 문경 | 4.16        | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 18.11.21 | 11개월    | 충전 후 휴지 중 |
| 15 | 경남 거창 | 1.331       | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 18.11.21 | 7개월     | 충전 후 휴지 중 |
| 16 | 충북 제천 | 9.316       | 수요관리 | 산지   | 조립식패널  | 18.12.17 | 1년      | 충전 후 휴지 중 |
| 17 | 강원 삼척 | 2.662       | 태양광  | 산지   | 지하콘크리트 | 18.12.22 | 1년      | 충전 후 휴지 중 |
| 18 | 경남 양산 | 3.289       | 수요관리 | 공장지대 | 콘크리트   | 19.01.14 | 10개월    | 충전 후 휴지 중 |
| 19 | 전남 완도 | 5.22        | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 19.01.14 | 1년 2개월  | 충전 중      |
| 20 | 전북 장수 | 2.496       | 태양광  | 산지   | 컨테이너   | 19.01.15 | 9개월     | 충전 후 휴지 중 |
| 21 | 울산    | 46.757      | 수요관리 | 공장지대 | 콘크리트   | 19.01.21 | 7개월     | 충전 후 휴지 중 |
| 22 | 경북 칠곡 | 3.66        | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 19.05.04 | 2년 3개월  | 충전 후 휴지 중 |
| 23 | 전북 장수 | 1.027       | 태양광  | 산지   | 조립식패널  | 19.05.26 | 1년      | 충전 후 방전 중 |
| 24 | 충남 예산 | 1.54        | 태양광  | -    | 조립식패널  | 19.08.30 | 1년 8개월  | 충전 후 휴지 중 |
| 25 | 강원 평창 | 21.3        | 풍력   | -    | 조립식패널  | 19.09.24 | 2년 8개월  | 충전 후 휴지 중 |
| 26 | 경북 군위 | 1.36        | 태양광  | -    | 조립식패널  | 19.09.29 | 1년 9개월  | 방전 초기     |
| 27 | 경남 하동 | 1.33        | 태양광  | -    | 조립식패널  | 19.10.21 | 1년 3개월  | 충전 후 휴지 중 |
| 28 | 경남 김해 | 2.26        | 태양광  | -    | 조립식패널  | 19.10.27 | 1년 6개월  | 충전 후 휴지 중 |
| 29 | 전남 해남 | 1.84        | 태양광  | -    | 조립식패널  | 20.05.27 | -       | 충전 후 휴지 중 |
| 30 | 충남 홍성 | 10          | 태양광  | -    | 조립식패널  | 21.04.06 | 약 4년    | 충전 후 휴지 중 |

## 2. 황화물 고체전해질 기술 개발 동향

2011년 상용 리튬이온전지의 성능을 뛰어넘을 수 있는 높은 리튬이온 전도도를 갖는 황화물 고체전해질이 재료분야의 세계적인 학술지 Nature Materials에 발표되면서<sup>2)</sup> 고체전해질과 전고체전지 연구는 새로운 전기를 맞게 되었다. 일본의 토요타자동차와 동경공업대학은 다년간의 연구개발을 통해 Fig. 1에서와 같이 높

은 리튬이온 전도도( $\sigma$ )를 갖는 소재( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ , 약어로 LGPS라 부르며, 같은 결정구조를 갖는 여러 소재들 LGPS계라 부름)를 개발하였다. 이 황화물 고체전해질의 리튬이온 전도도는 상온( $27^\circ\text{C}$ , 세로선으로 표시)에서  $12\text{ mS/cm}$ 로 액체전해질(그림의 organic electrolyte)와 동등 수준 이상의 높은 전도도를 갖는다. 이후 2016년에는 LGPS보다 높은 이온전도도를 갖는 소재( $\text{Li}_{0.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{C}_{10.3}$ )를 비롯한 다양한 LGPS계 고체

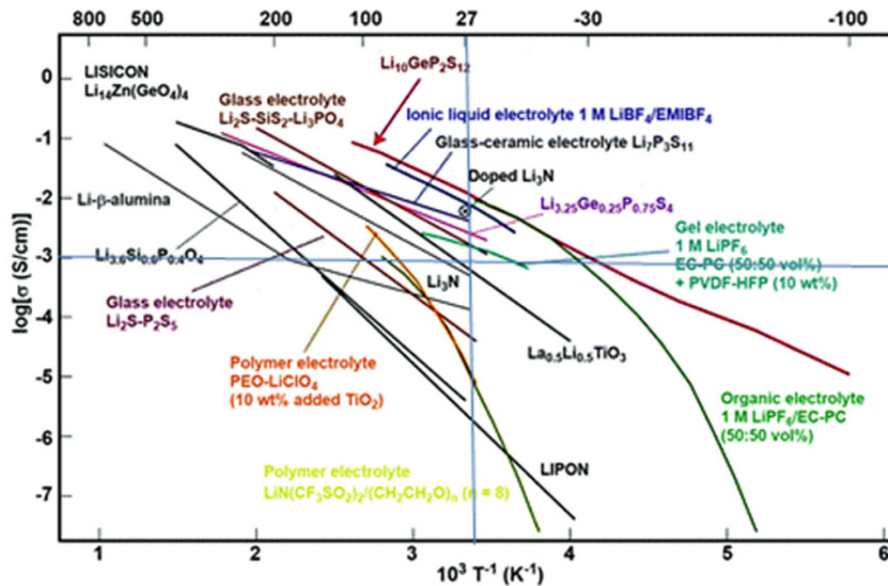


Fig. 1. Comparison of Li-ion conductivity for various electrolytes.

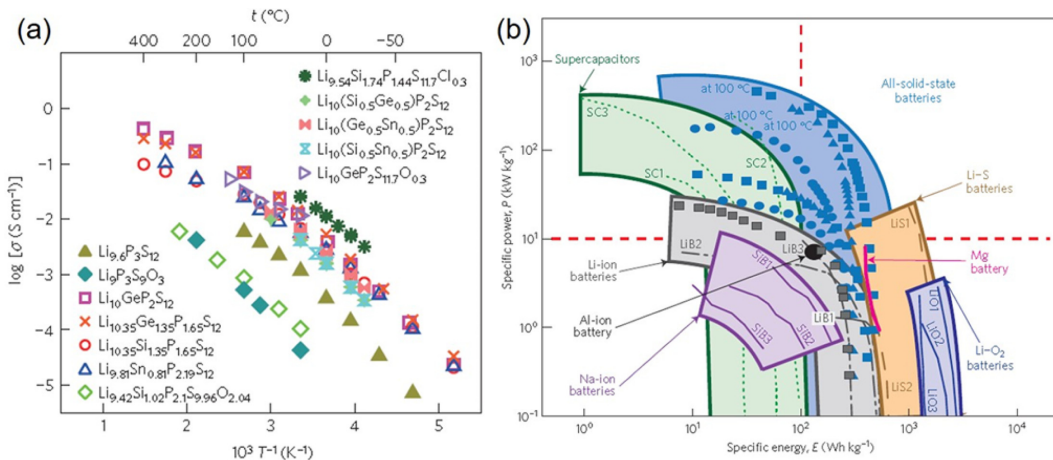


Fig. 2. (a) ionic conductivity of LGPS family, (b) expected performance (Ragone plot) of all-solid-state batteries based on LGPS solid electrolyte.

전해질들을 소개하면서 이들 소재를 통하여 초고속 충전 및 방전이 가능한 전고체전지가 가능할 수 있음을 발표하였다(Fig. 2).<sup>3)</sup> 그러나, 이들 LGPS계 고체전해질은 리튬이온전지의 상용 산화물 양극재와는 화학적 안정성을 확보할 수 있으나, 저전압에서 Ge 원소의 리튬과의 합금화 부반응으로 인해 상용 음극재인 흑연이나 차세대 음극재인 리튬금속과는 사용할 수 없는 한계가 있다.<sup>4)</sup>

한편, 이보다 앞선 시기부터 LGPS계와는 다른 결정 구조를 갖는 황화물 고체전해질 소재 중 LPSCI계 고체전해질에 대한 연구도 진행되었다.<sup>5)</sup> 2007년 독일 Siegen 대학은 기본 조성인 아지로다이트 결정구조의  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (약어로 LPSCI이라 부름)을 비롯하여 P, S, Cl 자리가 치환되거나 비율이 다른 소재들을 특허로 출원하였다. 기본 조성의 리튬이온 전도도는 1~2 mS/cm 수준이나, 다양한 원소 조합을 통해 1~24 mS/cm에 이

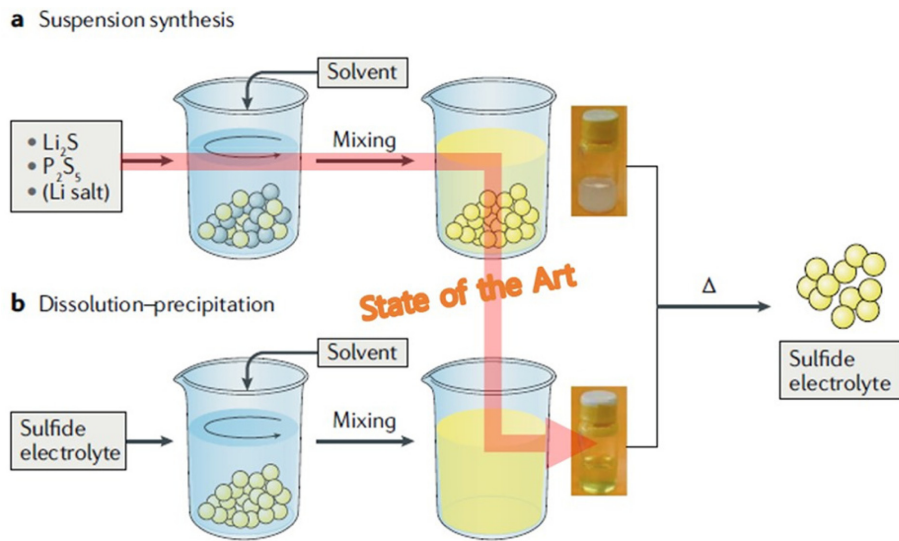


Fig. 3. Solution synthesis routes for sulfide solid electrolytes.

르는 다양한 LPSCI계 고체전해질이 발표되고 있다. 특히 LPSCI 고체전해질은 산화물 양극재와 흑연 음극재, 조성에 따라서는 리튬금속 음극재와도 화학적 안정성이 있어 2020년 삼성종합기술원과 삼성일본연구소의 Nature Energy 논문<sup>6)</sup>에서도 사용되는 등 상용화 관점에서 가장 큰 주목을 받고 있다.

이러한 황화물 고체전해질의 우수한 특성에도 불구하고, 현재까지 대부분의 연구개발에서는 볼밀링과 같은 기계적 혼합에 이은 열처리 공정으로 고체전해질 분말이 제조되고 있으며, 대량생산 관점에서는 이러한 건식 혼합 방식이 한계가 있어, 원료의 습식 혼합에 의한 조성 균질화 방식에 대한 기술수요가 높은 상황이다.<sup>7)</sup> 다만, 현재까지는 LGPS계의 경우 습식 합성법이 알려져 있지 않으며, LPSCI계의 경우 두 가지 용매 또는 단일 용매에 완전용해 후 증발 건조하여 균질화된 분말을 얻고 이를 열처리하는 방식으로 합성 가능성이 보고되고 있다(Fig. 3b).<sup>7,8)</sup> 그러나 이러한 증발 건조 방식도 대량생산에는 부적합하여 Fig. 3a와 같이 입자 상태로 분말을 회수할 수 있는 기술이 요구되고 있는데, 현재까지는 이 또한 LPSCI계의 대량합성법으로는 보고되지 못하고 있었다.

한국전기연구원에서는 이러한 습식 합성 방식의 한계를 뛰어넘는 새로운 공침 합성법을 개발하였다. 현재  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{SbS}_4$ 와 같은 3원계 고체전해질을 비롯하

여 LPSCI계 고체전해질과 같은 4원계 이상의 고체전해질에 대해서도 공침이 가능함을 확인하였으며, 건식 및 타 습식 공정으로 얻어지는 고체전해질과 동일 수준의 리튬이온 전도도를 보여 주고 있다. 특히, 1) 황화물 고체전해질 소재 가격의 핵심 이슈인 고가의 황화리튬( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 원료를 사용하지 않고(저가격화), 2) 모든 원료들을 한 용기에 넣은 채로 간단한 교반만으로 원료의 완전용해/입자생성/입자성장 단계를 거치게 함으로써 최종적으로 분말 상태의 침전을 얻을 수 있으며(대량생산), 3) 반응 중간과정을 제어함으로써 분말의 크기를 제어할 수 있다는(입도제어) 장점이 있다. 특히 입도제어의 경우 기계적 혼합법이나 용해건조법에서는 1 마이크로미터 수준의 미세 입자를 제조하기 위해 고에너지, 고비용의 2차 가공이 필요한데, 이러한 단점 또한 극복할 수 있다.

### 3. 결 론

지금까지 전고체전지 개발의 필요성 및 이의 핵심 소재인 황화물 고체전해질의 개발 동향, 특히 저비용 대량생산 관점에서 기존 제조 공정기술과 한국전기연구원에서 새롭게 개발한 공침형 제조 공정기술을 논하였다. 2021년 현재 상업적으로 판매되고 있는 LPSCI계 고체전해질의 가격은 100 g 당 수백만 원에 이르고

있어, 전고체전지 상용화 연구개발의 걸림돌이 되고 있다. 새롭게 개발된 저비용 대량합성 기술은 향후 입도가 제어된 중저가의 황화물 고체전해질을 다량 보급할 수 있어 양극재-고체전해질 계면, 음극재-고체전해질 계면, 고체전해질 입자간 계면, 극판 및 분리막 제조, 단층셀 조립과 적층에 이르기까지 전고체전지의 다양한 현안들을 해결하기 위한 연구개발에 크게 도움이 될 것으로 예상된다. 이를 통해 보다 안전하고 성능이 우수한 차세대 이차전지 시스템을 EV 및 ESS 산업에 보급하고, 궁극적으로 임박한 현안인 기후변화 대응과 탄소 중립 사회 구현에 이바지 할 수 있기를 기대해 본다.

## References

- 1) M. Li, J. Lu, Z. Chen and K. Amine: Adv. Mater. 30 (2018) 1800561.
- 2) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui: Nat. Mater. 10 (2011) 682.
- 3) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba and R. Kanno: Nat. Energy 1 (2016) art. no. 16030.
- 4) S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier and J. Janek: Chem. Mater. 28 (2016) 2400.
- 5) H. -J. Deiseroth, S. -T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaiß and M. Schlosser: Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 755.
- 6) Y. G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D. S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J. H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im and I. T. Han: Nat. Energy 5 (2020) 299.
- 7) L. Zhou, K. -H. Park, X. Sun, F. Lalère, T. Adermann, P. Hartmann and L. F. Nazar: ACS Energy Lett. 4 (2019) 265.
- 8) A. Miura, N. C. Rosero-Navarro, A. Sakuda, K. Tad-anaga, N. H. H. Phuc, A. Matsuda, N. Machida, A. Hayashi and M. Tatsumisago: Nat. Rev. Chem. 3 (2019) 189.