냉각 방법에 따른 Argyrodite ($\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$)의 구조 및 이온전도성 연구

박상원¹ · 이진웅^{2,*}

¹순천대학교 인쇄전자공학과, ²세종대학교 나노신소재공학과

Structure and Ion Conductivity Study of Argyrodite ($\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$) according to Cooling Method

Sangwon Park¹ and Jin-Woong Lee^{2,*}

¹Department of Printed Electronics Engineering, Sunchon National University, Chonnam 57922, Republic of Korea

²Faculty of Nanotechnology and Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 05006, Republic of Korea

Abstract: All solid-state batteries (ASSBs) are now anticipated to be an ultimate solution to the persistent safety issues of conventional lithium-ion batteries (LIBs). Contemporary society's expanding power demands and growing energy consumption require energy storage with greater reliability, safety and capacity, which cannot be easily achieved with current state-of-the-art liquid-electrolyte-based LIBs. In contrast, these conditions are expected to be met by implementing ASSBs with high-performance solid-state electrolytes (SSEs). In this work, we altered the microscopic structure and Li diffusional behaviors of argyrodites ($\text{Li}_x\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$), which were precisely monitored with cooling protocols. It was shown that, at the cooling speed of $-3^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, as the cooling rate decreased, impurities in $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ such as LiCl and Li_3PO_4 gradually diminished and eventually disappeared. At the same time, differences in the lattice sizes of $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ crystallites gradually decreased, resulting in a single phase $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$. It was also found that the Cl content of the 4d crystallographic sites increased, eventually contributing to the improvement in ionic conductivity. This work also revealed the effect of cooling rates on the crystallographic atomic arrangements, which became weaker as a decrease in x . The correlations between ionic conductivities and structural features were experimentally verified via XRD and solid-state NMR studies.

(Received February 10, 2021; Accepted February 17, 2021)

Keywords: lithium-ion batteries, cooling rate, solid-state battery, argyrodite, ionic conductivity

1. 서 론

이차 전지는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 변환하여 저장 하였다가 필요할 때 다시 전기 에너지의 형태로 바꾸어 사용 가능한 전지를 의미하며 노트북과 휴대폰을 비롯한 이동식 전자기기, 전기자동차의 전원으로 활발히 연구되고 있다 [1-30]. 하지만 현재 상용화되어 있는 리튬이온전지에는 비수계 유기 전해액을 사용하기 때문에 가연성, 부식성, 고 휘발성, 열적 불안정성 등의 단점이 존재한다. 이러한 단점들을 해결하고자 액체 전해액을 고체 전해질로

대체하는 연구가 진행되고 있으며, 고체 전해질에 여러 구조 중 아지로드ایت 구조에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

아지로드ایت 구조 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)에서 높은 Li^+ 이동성은 Deiseroth 등 [31]에 의해 보고되었으며, 리튬 아지로드ایت는 리튬 전고체전지를 구현할 수 있는 고체 전해질 중 유망한 후보로 주목받았다 [31-35]. 그 후 제 1원리 계산에 의한 예측 [36-39]과 이온전도성이 높은 메커니즘을 찾기 위한 연구 ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ($10^{-3} - 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$), $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ ($10^{-7} - 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$))들이 수행되었다 [40-48]. Deiseroth, Chen, Klerk, Rayavarapu 등 [31,37,38,44]은 할로젠 이온 ($\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)과 황 이온의 크기 차이 의해 발생하는 아지로드ایت 구조의 4a와 4d site 간 무질서 함이 이온전도도에 큰 영향을 미칠 수 있다고 보고

- 박상원: 박사과정, 이진웅: 연구원

*Corresponding Author: Jin-Woong Lee

[Tel: +82-2-3408-4477, E-mail: jinwoong@sejong.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

하였으며, 음이온의 분포에 따라서 리튬 이온 전도도가 향상 될 수 있다는 것으로 주장하였다. 이때 높은 전도성을 띄게 하는 4a와 4d site의 최적 분포는 1:3으로 보고하였다 [38]. Kong 등[40]과 Kraft 등[48]은 이온 전달을 위한 아지로드ایت 구조의 리튬 site는 24g와 48h site가 있으며, 24g와 48h site에 리튬 이온이 분포하는 비율에 따라서 이온전도도가 영향을 끼친다고 보고하였다. 하지만 리튬 이온의 분포는 음이온에 절대적인 영향을 받기 때문에 이온 전도성을 향상 시키는데 결정적인 역할을 하는 24g site에 실험적으로 위치 시킬 수는 없었다 [49].

이러한 선행 연구 이후 [31-49], 아지로드ایت의 이온전도도를 더욱 향상시키기 위해서 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 의 다양한 연구들이 시도되었다. 이러한 연구들 중에는 5^+ 가의 P 양이온 자리를 4^+ 가 양이온으로 대체하고자 한 시도가 있었으며 [50-55], 대부분의 연구들은 음이온 site인 16e site와 4a site 및 4d site의 무질서함을 최적화하는 연구이었다 [56-58]. 대표적으로 Shao 등[56,57]은 S^{2-} 을 Te^{2-} 으로 치환하여 실온에서의 높은 이온 전도도를 계산을 통해 예측하였고, 실험을 통해 1.03 ($\text{Li}_{6.25}\text{PS}_{5.25}\text{Cl}_{0.75}$)에서 4.5 mScm^{-1} ($\text{Li}_{6.25}\text{PTe}_{0.125}\text{S}_{5.125}\text{Cl}_{0.75}$)로 향상된 σ_{RT} 을 확인함으로써 계산 결과를 검증하였다. 그러나 Bernges 등[58]에 따르면, $\text{Li}_6\text{PS}_{5-x}\text{Se}_x\text{Br}$ 에서 x의 양이 증가함에 따라 격자의 부드러움을 향상시킬 뿐만 아니라 Se^{2-} 의 함량에 따라 σ_{RT} 를 개선했음에도 불구하고 site 무질서도를 감소시켰다고 보고하였다.

이처럼 연구 결과들이 서로 일치하지 않는 것은 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{X}_{1+x}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)에서도 찾을 수 있다. Wang 등[59]은 cold-press된 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 펠렛의 이온전도도를 3.63 mScm^{-1} 으로 보고한 반면에, Kraft 등[48]은 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 의 이온전도도를 1.2 mScm^{-1} 으로 보고하여 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 와 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 의 이온전도도를 크게 개선되지 않았다고 하였다.

같은 조성의 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 에 대한 이온 전도도 값 (0.033 [42,43], 0.79 [59], 1.1 [48], 1.18 [47], 1.33 [45], 2.4 [60], 2.5 [61], 3.15 [62], 4.96 [63] mScm^{-1})은 보고된 논문마다 다양한 값으로 측정되었고, 이러한 다양한 값의 이온전도도는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 에서도 나타난다($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 이온전도도: 0.032 [42,44], 0.19 [64], 0.36 [59], 0.7 [51], 1.0 [48], 1.2 [65], 1.38 [66], 1.9 [60], 2.58 [67], 2.8 [58], 3.1 [68], 5.5 [49] mScm^{-1}). 이러한 이온전도도의 상이한 결과는 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ 에서 Cl의 함량을 최적화하는 실험에서도 나타난다. Yu 등[69]은 $\text{Li}_{5.7}\text{PS}_{4.7}\text{Cl}_{1.3}$ 에서 6.4 mScm^{-1} 를 가장 높은 이온전도도로 보고하였지만, Adeli 등

[61]은 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 에서 $9.4\text{--}10.2 \text{ mScm}^{-1}$ 를 최고 이온전도도로 보고하였다. 이러한 이온전도도 차이는 합성 조건(용액 합성 [60,64,69], 볼 밀링 조건 [66,70,71] 그리고 열처리 온도와 시간 [62,63,67]과 측정 장비, 셀, 그리고 펠렛 형성 과정에서의 조건(시간, 압력, 온도)이 상이하기 때문이다 [72].

이처럼 아지로드ایت 구조는 조성과 합성 방법 및 측정 방식에 따라 서로 다른 이온전도도를 가지지만 측정 방식에서 오는 이온전도도는 같은 경향성을 지니기 때문에 크게 문제가 되지 않는다. 하지만, 합성 조건에서 오는 이온전도도 차이는 매우 중요한 문제이며, 본 연구에서는 여러 가지 합성 조건 중 하나인 냉각 프로토콜에 따라서 이온전도도가 크게 변한다는 것을 발견하였고, 이에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

대기중의 수분과 산소에 민감한 아지로드ایت 구조를 합성하기 위해 Ar gas 분위기인 Glove box에서 고체 상태의 시약인 Li_2S (99%, alfaesar), LiCl ($\geq 99.98\%$, sigma aldrich), P_2S_5 (99%, sigma aldrich)를 사용하여, 화학량론적 계산식 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)에 일치하도록 4개의 샘플을 정량 하였다. 정량 후 아게이트 몰탈을 사용하여 혼합 및 분쇄하였고, 분쇄된 각각의 샘플들을 석영관 안에 넣은 후 수소/산소 혼합가스 불꽃으로 진공 밀봉하였다. 그 후 Ar gas 분위기의 튜브형 가열로에서 550°C 로 24시간 동안 열처리 (승온 속도: 5°Cmin^{-1})를 하였으며, 그림 1과 같이 네 가지의 냉각 속도로 (-3 , -10 , $-70^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, quenching) 냉각하여 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)를 소성하였다.

소성된 샘플들을 분쇄 한 후 X-선 회절 분석 (X-ray diffraction spectroscopy, XRD), 핵자기공명 분석 (1-Dimensional Magic-angle spinning Nuclear magnetic

Fig. 1. Schematic diagram for heat treatment process of $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$.

resonance, MAS NMR) 및 전기화학 임피던스 분광법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 수행하였다. X-선 회절 분석 측정에는 Rigaku X-ray diffractometer Ultima IV 회절 측정기를 사용하였으며, 산소 민감도가 높은 리튬 아지로드라이트의 특성 때문에 XRD 측정 간에 폴리아미드 (Polyamide) 필름으로 밀봉된 홀더를 사용하여 10~70 °의 범위를 0.01 ° 간격, 2 °min⁻¹으로 측정하였다. 핵자기공명 분석은 구조 속에 리튬의 편향 정도를 확인하기 위해 magic angle spinning (MAS) 조건 하에서 500MHz Bruker Avance III HD 장비를 활용하여 실시하였다. MAS NMR 측정 간에 수분 혹은 산소와의 반응을 방지하고자 비활성기체로 채워진 4 mm rotor를 10 kHz의 속도로 회전시켜 측정하였으며, 각각의 화학적 이동도를 결정하기 위해서 H₃PO₄와 LiCl을 reference로 사용하였다. 임피던스 분광법을 통한 이온전도도 계산과 활성화 에너지를 계산하기 전에 전극과 전해질의 접촉을 향상시키고, 원치 않는 기타 부반응을 억제하기 위해 지름 13 mm, 두께 50 µm로 편칭된 두개의 인듐 디스크 사이에 소성된 샘플을 200 mg 넣고 스테인리스 몰드를 사용하여 4톤(T)에 압력으로 가압하여 고체전해질 pellet을 만들었다. 그리고 토크렌치를 사용해 4 N·m로 그림 2와 같이 토크 셀 (Torque cell)을 조립한 후 셀의 두께를 측정하여 pellet의 두께를 결정하였다.

이온전도도의 계산은 Wonatech사의 SP2를 사용하여

Fig. 2. Diagram of solid electrolyte pellet formation process and construction of torque cell.

0.1~1 MHz 주파수와 10 mV의 전압을 인가하여 저항 값을 측정하였고, 펠렛 두께와 표면적 값을 사용하여 식 (1)과 같이 이온전도도 값을 계산하였다. 식 (1)의 R은 저항값이며 A는 표면적, l은 길이이다. 활성화 에너지의 계산은 -10~50 °C구간에서 임피던스 측정을 하여 이루어졌으며, 셀 내부의 열 평형을 맞추기 위해서 각각의 온도 (-10, 0, 10, 20, 30, 40, 50 °C)에서 2시간의 안정화 시간 후 측정하였고, 이온전도도 계산한 뒤 Arrhenius plot의 기울기로부터 식 (2)와 같이 활성화 에너지를 계산하였다. 식 (2)의 E_a는 활성화에너지(Activation energy)이며, k는 볼츠만 상수(Boltzmann constant), T는 절대온도이다.

$$\sigma(\text{conductivity}) = \frac{R \cdot A}{l} \quad (1)$$

Fig. 3. (a) XRD patterns of Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} synthesized for cooling speeds with -3, -10, -70 °C·h⁻¹ and quenching in room temperature. (b) Peak separation observed at (113) and (222) when cooling rate changes (c) Simulation of removing K_{a2} from XRD patterns of -3, -10, -70 °C·h⁻¹ and quenched samples.

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 (\text{prefactor}) - \frac{E_a}{1000k \cdot 1000T} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

우선 냉각 속도에 따른 결정 구조 변화 및 아지로드ایت 결정상 형성에 미치는 영향을 확인하고자 -3, -10, -70 °C·h⁻¹의 속도로 120 °C까지 냉각(이후 실온까지는 자연 냉각)한 샘플과 실온에서 급냉한(quenching) Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}의 XRD pattern을 비교하였다. 그림 3(a)에서 나타난 XRD pattern에서 볼 수 있듯이 실온에서 급냉한 샘플은 아지로드ایت 상과 함께 미량의 불순물 (LiCl (30.20 °), Li₃PO₄ (23.20 °))을 포함하는 것을 알 수 있었다. 이러한 불순물 피크의 세기는 냉각 속도를 늦춤에 따라 서서히 감소하였고, -3 °C·h⁻¹로 냉각하여 합성한 샘플에서는 불순물이 사라진 것을 확인하였다. 또한 냉각 속도의 차이에 따른 XRD pattern상의 변화를 조사한 결과 냉각 속도가 빠른 샘플에서 피크의 갈라짐이 더 명확하게 확인되었다. 이러한 결과를 보다 자세하게 확인하기 위해 피크의 intensity가 가장 높은 (113), (222) 면을 살펴 보았다. 하지만, 그림 3(b)와 같이 (113), (222) 면의 XRD pattern을 보면 k_{a1} 과 k_{a2} 의 영향으로 피크가 갈라지는 원인을 명확하게 알 수 없어 그림 3(c)와 같이 시뮬레이션을 통해 k_{a2} 피크를 제거하여 비교하였다. 비교 분석한 결과 -3 °C·h⁻¹로 냉각한 샘플의 피크만 단일 피크로 보이는 것을 확인하였다. 이 결과를 통해 냉각 속도에 따라서 서로 다른 격자 크기를 가짐을 확인하였고, 이러한 분석 결과를 뒷받침하기 위해 Leball 분석을 실시하였다.

그림 4(a)는 -3 °C·h⁻¹로 냉각한 샘플의 단일상 Leball 분석 결과이다. 분석 결과 단일상으로 해석되었고, Chi-square값은 6.55이었다. 하지만 그림 4(b)의 Quench 샘플은 단일상으로 해석되지 않았으며, 이로 인해 Chi-square값이 18.6로 높게 나왔다. 이러한 결과를 토대로 그림 4(c)와 같이 두개의 서로 다른 격자 크기로 Leball 분석한 결과 6.54 Chi-square 값으로 우수한 결과를 얻었다. 따라서 냉각 속도에 따라 서로 다른 격자 크기 (-3 °C·h⁻¹: 9.80Å~9.82Å, Quench: 9.79~9.83Å)를 갖음을 확인하였고, 아지로드ایت 합성에 있어 냉각 속도를 느리게 하여 샘플을 얻는 것이 바람직함을 확인하였다.

냉각 속도에 따른 변화는 불순물 및 격자 크기 분리를 억제하는 것 뿐만아니라 결정 구조내에서 양이온인 Li 원소와 음이온인 S와 Cl 원소 자리에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 그림 5(a)는 냉각속도에 따른 샘플 (-3, -10, -70 °C h⁻¹, quenched)들의 (111)와 (002)면의 상대적

Fig. 4. Leball analysis result of (a) -3 °C·h⁻¹ sample of single phase, (b) quenched sample of single phase and (c) quenched sample of dual phase.

세기를 나타낸다. 냉각 속도를 늦춤에 따라서 두 피크의 상대적 세기의 비 (I_{111}/I_{002})가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이에 대한 해석을 위해 XRD pattern 시뮬레이션을 실시하였고, 이를 그림 5(b), 5(c)에 나타내었다. 그림 5(b)는 Cl의 site occupancy ratio (4a:4d)를 1:1로 고정된 상태에서, Li의 24g site occupancy를 0%에서 100%로 증가 시킴에 따라 I_{111}/I_{002} 가 3.01에서 4.64까지 증가하는 것을 보여주고 있었다. 그리고 그림 5(c)는 Li의 site occupancy

Fig. 5. (a) Increase of relative intensity (I_{111}/I_{002}) at (111) peak against (002) peak observed at 4 samples ($-3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (red), $-10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (yellow), $-70\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (blue) and quenching in room temperature (black)). (b) Change of relative intensity (I_{111}/I_{002}) at (111) peak against (002) peak occurred by Li's site ordering simulation (24g/48h). (c) Change of intensity (I_{111}/I_{002}) occurred by Cl's site ordering (4d/4a) simulation.

ratio (24g:48h)가 1:1일 때, Cl의 4d site occupancy가 50%에서 100%로 증가함에 따라, I_{111}/I_{002} 가 2.83에서 4.10 까지 증가하는 것을 보여주고 있었다. 따라서, 그림 5(a)에서 냉각 속도를 늦춤에 따라서 I_{111}/I_{002} 가 증가하는 것은 비교적 많은 리튬이 24g site에 배열되어 있거나, 4d site에 Cl이 상대적으로 많이 편향되어 있음 알 수 있다.

앞선 XRD pattern 분석 결과를 뒷받침하기 위해 MAS NMR을 실시하였다. 그림 6(a)는 네 가지 샘플 (-3 , -10 , $-70\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, quench)의 ^{31}P NMR 데이터를 보여주고 있다. 각 샘플의 피크는 세개의 피크로 갈라지는 것처럼 보였다. 이는 그림 6(b)와 같이 4d site에 S 혹은 Cl이 존재함에 따라 P의 화학적 환경이 달라져 나타나는 것으로 알려져 있었다. 또한 냉각속도를 늦춤에 따라 각각의 피크가 좀 더 뾰족한 형태로 되는 것을 보여주고 있었다. 이러한 냉각 속도에 따른 각각의 샘플에 대한 ^{31}P NMR 상의 차이는 Fitting을 통해 좀 더 자세히 알 수 있다. 그림 6(a)에 ①로 Fitting된 피크는 4d site에 1개의 Cl과 3개의 S가 위치한 그림 6(b)의 P1 구조이며, ②로 Fitting된 피크는 Cl와 S가 4d site에 절반씩 존재하는 그림 6(b)의 P2 구조이다. 그리고 ③로 Fitting된 피크는 4d site에 대부분의 Cl가 차지할 때인 그림 6(b)의 P3 구조이다. 이런 분석 결과

Fig. 6. (a) ^{31}P NMR data according to cooling rate (b) P1, P2, P3 structure according to 4d site occupancy of Cl/S.

는 느린 속도로 냉각할수록 4d site에 대한 S 원소의 점유율은 줄어들고 Cl 원소의 점유율은 증가함을 알 수 있다.

그림 7(a)는 ^6Li NMR에서 냉각 속도를 느리게 함에 따라 피크가 높은 장으로 이동하는 것을 보여주고 있다. 이러한 경향은 Li 함량의 감소와 Cl 함량의 증가에 따른 결과이다. Li는 그림 7(b)에서 보여 주는 바와 같이 두 개의 site (24g, 48h)에 존재할 수 있으며 냉각 속도와 시간에 따른 Li의 site ordering을 확인하기 위해서 4종 샘플 (-3 ,

Fig. 7. (a) ^6Li NMR data in accordance with cooling rate (b) Comparison of the relative position of Li's 24g/48h site (c) peak area ratio for 24g/48h according to cooling time at ^6Li NMR data of peaks 1 and 2.

-10, $-70\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, quench)의 NMR data를 fitting 하여 24g site에 의한 피크의 면적을 48h site에 의한 피크의 면적으로 나누어 냉각 시간에 따른 site occupancy를 그림 7(c)에 비교하였다. 그 결과 냉각 시간이 길수록 피크 (1)와 피크 (2) 모두 24g site occupancy가 커지는 것을 확인하였다. 이러한 변화의 원인은 두가지로 예상할 수 있다. 첫째, X. Feng 등[73]의 연구 내용과 같이 Cl 함량이 증가함에 따라 Li의 24g site occupancy가 증가하며, 피크가 높은 장으로 이동하는 것을 확인하였다. 따라서 $\text{Li}_{5.5+a}\text{PS}_{4.5+a}\text{Cl}_{1.5-a}$ (a $\sim$ 0.1) 상이 점차 사라져 $\text{Li}_{5.5}\text{PS}_{4.5}\text{Cl}_{1.5}$ 상이 주로 존재하게 되며 24g site occupancy가 커질 수 있다고 생각할 수 있다. 두 번째, Cl의 함량 증가에 따른 영향에 의해 24g site occupancy가 증가할 수 있겠지만 $\text{Li}_{5.5+a}\text{PS}_{4.5+a}\text{Cl}_{1.5-a}$ 에 의한 피크에서도 역시 24g occupancy가 증가시키고 있다. 이는 냉각 속도 조절에 따라 Li의 site ordering이 발생할 가능성이 있음을 알 수 있다.

아지르다이트의 합성법에 대한 최적화 연구는 이미 많이 진행된 바 있지만 대부분 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ 조성에서의 최적화에 대한 연구였다. 그리고 본 논문에서와 같이 같은 상에서의 상분리 현상과 할로겐 함량에 대한 상분리 연구를 하지 않았다. 따라서 할로겐 함량과 냉각 속도에 대한 변화를 조사하고자 동일 조성의 샘플 합성 간에 냉각 속도($-70\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 와 $-3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$)를 조절하여 각각의 조성 마다 냉각속도가 다른 두 가지의 샘플을 합성하여 분석하였다.

그림 8(a)는 15° 에서 65° 까지 $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$)의 XRD pattern을 나타낸다. 그림 8(b)에

Fig. 8. (a) XRD patterns of $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ when $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$. (b) Peak separation according to increment in halogen.

서 할로겐 함량에 따른 XRD 피크의 형태를 비교하였을 때, $x = 0, 0.25$ 샘플에서는 냉각 속도에 따른 피크 분리 혹은 불순물 피크는 관찰되지 않았지만, $x = 0.5, 0.75$ 샘플에서는 냉각 속도에 따라 피크 분리가 일어났으며, 불순물이 증가하였다. 또한, $-3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 에서 합성한 샘플의 intensity가 $-70\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 로 합성한 샘플의 intensity에 비해 더 높은 것을 확인하였다. 이는 $-3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 에서 합성한 샘플의 결정성이 $-70\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 로 합성한 샘플보다 더 높은 것을 의미한다.

그림 9(a)는 냉각 속도가 느려짐에 따라 저항이 감소하

Fig. 9. (a) Room temperature EIS of samples in accordance of cooling rate (-3, -10, -70 °C·h⁻¹, quenching in room temperature). (b) decrement of resistance when temperature rises at -3 °C·h⁻¹ sample. (c) Arrhenius plot of 4 samples (-3, -10, -70 °C·h⁻¹ or quenching in room temperature).

고 있는 것을 보여주고 있다. 이와 같은 저항의 감소는 이온전도도의 향상으로 나타났으며, 샘플 합성에서의 느린 냉각속도는 이온전도도를 향상시킬 수 있었다. 그림 9(b)는 -3 °C·h⁻¹ 샘플을 일정 온도 범위 (-10~50 °C)에서 실시한 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)결과 데이터이다. 측정 온도가 상승함에 따라 격자내 이온 전달 속도가 향상되어 저항이 감소함을 확인하였고, 각 온도에 따른 이온전도도를 계산할 수 있었다. 그림 9(c)는 냉각속도가 다른 샘플의 일정 온도 범위 (-10~50 °C)에서 EIS를 실시하여 얻은 온도에 따른 이온전도도 값을 Arrhenius plot하여 나타낸 것이다. 각각의 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있었으며, 냉각 속도를 감소함에 따라 이온전도도가 향상될 뿐만 아니라 활성화에너지도 감소함을 확인하였다.

4. 결 론

아지로드ایت의 XRD pattern상의 피크 분리 현상은 냉각속도가 가장 빠른 quench 샘플에서 뚜렷하게 발견되었다. 이러한 피크 분리는 냉각속도를 늦춤에 따라 완화되는 경향을 보였다. 또한 XRD분석과 MAS NMR 분석을 통하여 냉각속도를 감소함에 따라 4d site에 존재하는 Cl 원소의 양이 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 냉각 속도에 의한 아지로드ایت 형성에 끼치는 영향은 아지로드ایت의 구조 내에 존재하는 Cl의 양이 많아짐에 따라 커짐을 알아내었다. 위와 같이 냉각 속도를 늦춤으로써, 상 분리 현상을 억제하여 Li_{5.3}PS_{4.5}Cl_{1.5}의 구조적 개선을 이루었으며, 이는 이온전도도 및 활성화에너지를 개선하였다.

감사의 글

이 논문은 2014, 2020년도 정부 (교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NRF-2014R1A6A1030419, 2020R1H1A1A01071589).

REFERENCES

1. S. C. Han, H. Lim, J. Jeong, D. Ahn, W. B. Park, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Power Sources* **277**, 9 (2015).
2. K.-S. Sohn, S. C. Han, W. B. Park, and M. Pyo, *J. Power Sources* **307**, 368 (2016).
3. K. Senthilkumar, S. Jeong, M. S. Lah, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Power Sources* **329**, 558 (2016).
4. N. Naveen, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A214 (2017).
5. Y. H. Jung, W. B. Park, M. Pyo, K.-S. Sohn, and D. Ahn, *J. Mater. Chem. A* **5**, 8773 (2017).
6. S. J. R. Prabakar, S. C. Han, J. Jeong, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *Mater. Des.* **118**, 294 (2017).
7. S. J. R. Prabakar, S. C. Han, C. Park, I. A. Bhairuba, A. B. Ikhe, M. J. Reece, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2012 (2017).
8. Y. H. Jung, D. Ahn, W. B. Park, and K.-S. Sohn, *Meet. Abstr.* **96**, MA2017-02 (2017).
9. N. Naveen, C. Park, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *Electrochim. Acta* **248**, 313 (2017).
10. S. J. R. Prabakar, C. Park, A. B. Ikhe, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 43767 (2017).
11. W. G. Han, W. B. Park, S. P. Singh, M. Pyo, and K.-S. Sohn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 26405 (2018).

12. N. Naveen, W. B. Park, S. C. Han, S. P. Singh, Y. H. Jung, D. Ahn, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *Chem. Mater.* **30**, 2049 (2018).
13. W. B. Park, S. C. Han, C. Park, S. U. Hong, U. Han, S. P. Singh, Y. H. Jung, D. Ahn, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1703099 (2018).
14. N. Naveen, W. B. Park, S. P. Singh, S. C. Han, D. Ahn, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *small* **14**, 1803495 (2018).
15. H. Choi, K.-S. Sohn, M. Pyo, K.-C. Chung, and H. Park, *J. Phys. Chem. C* **123**, 4682 (2019).
16. S. J. R. Prabakar, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A591 (2019).
17. N. Naveen, S. C. Han, S. P. Singh, D. Ahn, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Power Sources* **430**, 137 (2019).
18. M. G. T. Nathan, N. Naveen, W. B. Park, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Power Sources* **438**, 226992 (2019).
19. S. C. Han, W. B. Park, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Solid State Electrochem.* **23**, 3135 (2019).
20. S. J. R. Prabakar, A. B. Ikhe, W. B. Park, K.-C. Chung, H. Park, K.-J. Kim, D. Ahn, J. S. Kwak, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *Adv. Sci.* **6**, 1902129 (2019).
21. J. Hong, J. Lee, Y.-W. Lee, W. B. Park, D. Ahn, J. B. Park, S. Pak, J. Baik, S. M. Morris, S. Cha, K.-S. Sohn, and J. I. Sohn, *J. Power Sources* **444**, 227301 (2019).
22. S. C. Han, W. B. Park, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *Inorg. Chem. Front.* **7**, 2023 (2020).
23. A. B. Ikhe, S. C. Han, S. J. R. Prabakar, W. B. Park, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Mater. Chem. A* **8**, 14277 (2020).
24. W. B. Park, M. G. T. Nathan, S. C. Han, J.-W. Lee, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *RSC Adv.* **10**, 43273 (2020).
25. S. J. R. Prabakar, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 16481 (2020).
26. M. G. T. Nathan, W. B. Park, N. Naveen, S. Park, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Electrochem. Soc.* **167**, 100507 (2020).
27. M. Mwemezi, S. J. R. Prabakar, S. C. Han, J. Y. Seo, W. B. Park, J.-W. Lee, K.-S. Sohn, and M. Pyo, *J. Mater. Chem. A* (2021). DOI: 10.1039/D0TA12124J
28. J. H. Lee, S. P. Singh, M. Kim, M. Pyo, W. B. Park, and K.-S. Sohn, *Inorg. Chem. Front.* **6**, 3493 (2019).
29. D. Han, I. Park, D. Kim, and H. Jung, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 360 (2019).
30. B. T. Tan, J. Zhang, K. V. Sopiha and P. Wu, *Met. Mater. Int.* **25**, 869 (2019).
31. H.-J. Deiseroth, S.-T. Kong, H. Eckert, J. Vannahme, C. Reiner, T. Zaib, and M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 755 (2008).
32. J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano, and Y. Shao-Horn, *Chem. Rev.* **116**, 140 (2016).
33. Y. Liu, P. He, and H. Zhou, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1701602 (2018).
34. K. H. Park, Q. Bai, D. H. Kim, D. Y. Oh, Y. Zhu, Y. Mo, and Y. S. Jung, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1800035 (2018).
35. Q. Zhang, D. Cao, Y. Ma, A. Natan, P. Aurora, and H. Zhu, *Adv. Mater.* **31**, 1901131 (2019).
36. Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 23685 (2015).
37. H. M. Chen, C. Maohua, and S. Adams, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 16494 (2015).
38. N. J. J. De Klerk, I. Roslon, and M. Wagemaker, *Chem. Mater.* **28**, 7955 (2016).
39. H. Xu, Y. Yu, Z. Wang, and G. Shao, *Energy Environ. Mater.* **2**, 234 (2019).
40. S.-T. Kong, H.-J. Deiseroth, C. Reiner, Ö. Gün, E. Neumann, C. Ritter, and D. Zahn, *Chem. Eur. J.* **16**, 2198 (2010).
41. O. Pecher, S.-T. Kong, T. Goebel, V. Nickel, K. Weichert, C. Reiner, H.-J. Deiseroth, J. Maier, F. Haarmann, and D. Zahn, *Chem. Eur. J.* **16**, 8347 (2010).
42. R. P. Rao and S. Adams, *Phys. Status Solidi A* **208**, 1804 (2011).
43. H.-J. Deiseroth, J. Maier, K. Weichert, V. Nickel, S.-T. Kong, and C. Reiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637**, 1287 (2011).
44. P. R. Rayavarapu, N. Sharma, V. K. Peterson, and S. Adams, *J. Solid State Electrochem.* **16**, 1807 (2012).
45. S. Boulineau, M. Courty, J.-M. Tarascon, and V. Viallet, *Solid State Ion.* **221**, 1 (2012).
46. V. Epp, Ö. Gün, H.-J. Deiseroth, and M. Wilkening, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2118 (2013).
47. C. Yu, S. Ganapathy, N. J. J. de Klerk, I. Roslon, E. R. H. van Eck, A. P. M. Kentgens, and M. Wagemaker, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11192 (2016).
48. M. A. Kraft, Sean P. Culver, M. Calderon, F. Böcher, T. Krauskopf, A. Senyshyn, C. Dietrich, A. Zevalkink, J. Janek, and W. G. Zeier, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10909 (2017).
49. P. Wang, H. Liu, S. Patel, X. Feng, P.-H. Chien, Y. Wang, and Y.-Y. Hu, *Chem. Mater.* **32**, 3833 (2020).
50. M. A. Kraft, S. Ohno, T. Zinkevich, R. Koeber, S. P. Culver, T. Fuchs, A. Senyshyn, S. Indris, B. J. Morgan, and W. G.

- Zeier, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 16330 (2018).
51. N. Minafra, S. P. Culver, T. Krauskopf, A. Senyshyn, and W. G. Zeier, *J. Mater. Chem. A* **6**, 645 (2018).
 52. S. Ohno, B. Helm, T. Fuchs, G. Dewald, M. A. Kraft, S. P. Culver, A. Senyshyn, and W. G. Zeier, *Chem. Mater.* **31**, 4936 (2019).
 53. L. Zhou, A. Assoud, Q. Zhang, X. Wu, and L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 19002 (2019).
 54. Z. Zhang, Y. Sun, X. Duan, L. Peng, H. Jia, Y. Zhang, B. Shan, and J. Xia, *J. Mater. Chem. A* **7**, 2717 (2019).
 55. F. Zhao, J. Liang, C. Yu, Q. Sun, X. Li, K. Adair, C. Wang, Y. Zhao, S. Zhang, W. Li, S. Deng, R. Li, Y. Huang, H. Huang, L. Zhang, S. Zhao, S. Lu, and X. Sun, *Adv. Energy Mater.* **10**, 1903422 (2020).
 56. Z. Wang and G. Shao, *J. Mater. Chem. A* **5**, 21846 (2017).
 57. M. Xuan, W. Xiao, H. Xu, Y. Shen, Z. Li, S. Zhang, Z. Wang, and G. Shao, *J. Mater. Chem. A* **6**, 19231 (2018).
 58. T. Bernges, S. P. Culver, M. Minafra, R. Koerver, and W. G. Zeier, *Inorg. Chem.* **57**, 13920 (2018).
 59. H. Wang, C. Yu, S. Ganapathy, E. R. H. van Eck, L. van Eijck, and M. Wagemaker, *J. Power Sources* **412**, 29 (2019).
 60. L. Zhou, K.-H. Park, X. Sun, F. Lalère, T. Adermann, P. Hartmann, and L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.* **4**, 265 (2019).
 61. P. Adeli, J. D. Bazak, K. H. Park, I. Kochetkov, A. Huq, G. R. Goward, and Linda F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 8681 (2019).
 62. S. Wang, Y. Zhang, X. Zhang, T. Liu, Y.-H. Lin, Y. Shen, L. Li, and C.-W. Nan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 42279 (2018).
 63. C. Yu, S. Ganapathy, J. Hageman, L. van Eijck, E. R. H. van Eck, L. Zhang, T. Schwietert, S. Basak, E. M. Kelder, and M. Wagemaker, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 33296 (2018).
 64. S. Yubuchi, M. Uematsu, M. Deguchi, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 3622 (2018).
 65. T. Chen, L. Zhang, Z. Zhang, P. Li, H. Wang, C. Yu, X. Yan, L. Wang, and B. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 40808 (2019).
 66. C. Yu, S. Ganapathy, E. R. H. van Eck, L. van Eijck, S. Basak, Y. Liu, L. Zhang, H. W. Zandbergen, and M. Wagemaker, *J. Mater. Chem. A* **5**, 21178 (2017).
 67. C. Yu, J. Hageman, S. Ganapathy, L. van Eijck, L. Zhang, K. R. Adair, X. Sun, and M. Wagemaker, *J. Mater. Chem. A* **7**, 10412 (2019).
 68. S. Yubuchi, M. Uematsu, C. Hotehama, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem. A* **7**, 558 (2019).
 69. 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, *Nano Energy* **69**, 104396 (2020).
 70. C. Yu, L. van Eijck, S. Ganapathy, and M. Wagemaker, *Electrochimica Acta* **215**, 93 (2016).
 71. 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, *Nano Lett.* **20**, 2303 (2020).
 72. J.-M. Doux, Y. Yang, D. H. S. Tan, H. Nguyen, E. A. Wu, X. Wang, A. Banerjee, and Y. S. Meng, *J. Mater. Chem. A* **8**, 5049 (2020).
 73. X. Feng, P.-H. Chien, Y. Wang, S. Patel, P. Wang, H. Liu, M. Immediato-Scuotto, and Y.-Y. Hu, *Energy Storage Mater.* **30**, 67 (2020).