

황화물계 전고체 전지를 위한 바인더의 선정 및 개발

Selection and Development of the Polymer Binder for Sulfide-based All-Solid-state Battery

최지섭¹ · 박정목² · 김재원¹ · 고민성² · 조계용¹ · 채수종¹ |

Jisub Choi¹ · Jeongmok Park² · Jaewon Kim¹ · Minseong Ko² · Kieyong Cho¹ · Sujong Chae¹

¹Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University,
²Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University,
45 Yongso-ro, Nam-gu, Pusan 48513, Korea
E-mail: schae@pknu.ac.kr

1. 서론

전기차와 ESS(energy storage system) 시장의 확대에 전지의 수요 또한 가파르게 급증하는 추세를 나타내고 있다. 하지만, 전기차 관련 뉴스에서 가장 이슈가 되고 있는 전기차의 화재 소식은 소비자들의 전지에 대한 불신을 조장하고 있다. 이는 현재 사용되는 리튬 이온 전지의 핵심 부품인 액체 전해질이 화재 문제를 일으키는 주요 원인인 가연성의 유기용매를 포함하기 때문이다.^{1,2} 해당 문제를 해결하려는 노력이 이어지고 있지만, 접촉 사고 등의 외부 충격으로 인한 액체 전해질 누출과 화재 및 폭발의 위험을 차단하기에는 한계가 존재한다.³ 이는 현 전지 산업에서 액체 전해질로 인한 화재 위험성을 급격하게 줄일 수 있을 것으로 기대되는 전고체 전지의 개발에 큰 구동력이 되고 있다.⁴⁻⁶

전고체 전지(all-solid-state battery) 내 고체 전해질은 난연성의 고체 형태의 전해질을 사용하면서 내부 단락과 양극으로부터의 산소 가스 방출의 동시 발생으로 인한 열폭주 및 폭발 등의 위험이 없어질 것으로 기대된다. 또한, 직접적인 차량 간 접촉 사고 등의 외부 충격에 대해서도 전해질 누출 문제가 배제되어 안전성을 높일 수 있다.^{1,7,8} 결과적으로 전고체 전지는 화재 및 폭발의 위험성을 크게 낮출 수 있는 훌륭한 대안으로 주목받고 있다.

화재 안전성 뿐만 아니라 기존 리튬 이온 전지의 한계였던 불안정한 전기화학적 안정성도 전고체 전지에서는 해결이 가능할 것으로 예상된다. 전고체 전지에는 기존 리튬 이온 전지에 적용하기 힘들었던 리튬 금속과 같은 고용량을 낼 수 있는 음극 소재를 적용할 수 있다.⁹ 또한, 넓은 전기화학적 전위창의 특성으로 높은 전위의 양극 소재 적용이 가능하다면 리튬 이온 전지에 비해 에너지 밀도 또한 더욱 향상시킬 수 있다.^{10,11} 이로써 전고체 전지의 고안전성과 고에너지 밀도의 특성은 리튬 이온 전지가 당면한 주요한 문제들을 해결할 수 있을 것이라는

Author



최지섭
2022 부경대학교 금속공학과 (학사)
2022-현재 부경대학교 공업화학과 (석사)



박정목
2020 부경대학교 금속공학과 (학사)
2022 부경대학교 금속공학과 (석사)
2022-현재 부경대학교 금속공학과 (박사)



김재원
2022-현재 부경대학교 공업화학과 (학사)



고민성
2008 부경대학교 재료공학부 (학사)
2011 광주과학기술원 재료공학과 (석사)
2016 울산과학기술원 에너지공학과 (박사)
2017 Massachusetts Institute of Technology (MIT) 원자력 공학 (Post-Doc.)
2017-현재 부경대학교 금속공학과 조교수



조계용
2009 고려대학교 신소재공학과 (석사)
2017 고려대학교 신소재공학과 (박사)
2019 Texas A&M University 화학공학과 (Post-Doc.)
2020 서강대학교 화학공학과 연구교수
2020-현재 부경대학교 공업화학과 조교수



채수종
2014 울산과학기술원 신소재공학과 (학사)
2019 울산과학기술원 에너지공학과 (박사)
2021 Pacific Northwest National Laboratory (Post-Doc.)
2021-현재 부경대학교 공업화학과 조교수

가능성과 함께 기업들의 막대한 투자와 연구자들의 많은 노력이 이루어지고 있다.¹²

현재까지 많은 전고체 전지 연구는 연구실 수준에서 간단한 특성 평가를 위한 건식 공정(dry-mixing-based process)을 이용하여 전극 및 고체 전해질 분리막 층을 제작하고 있다. 건식 공정은 상대적으로 두꺼운 고체 전해질 분리막 층과 얇은 전극층을 가진다. 이러한 건식 공정을 통한 전극 및 분리막 층은 에너지 밀도에 있어 불리하며, 대면적 제조에서의 공정에서도 한계를 가지고 있다.^{13,14} 이에 따라, 전극 및 고체 전해질 분리막 층의 제작 등을 포함한 전지 제조 공정을 더욱 용이하게 할 수 있는 일반적인 리튬 이온 전지 제조 공정인 습식 공정(solution-based process)에 대한 연구가 주목을 받고 있다.¹⁵

습식 공정을 통한 전극 제작 시 용매, 바인더와 함께 슬러리를 제조하여 집전체 위에 도포한 뒤 건조한다. 이때 용매와 바인더는 전극 및 고체 전해질 분리막 층의 활물질, 도전제, 고체 전해질 등의 주요 성분들을 잘 분산시킬 수 있으며, 성분 간의 접착력을 강화 및 유지할 수 있는 한 쌍의 용매와 바인더를 조합하는 것이 주된 과제이다.¹⁶ 특히, 황화물계 고체 전해질은 가장 높은 이온 전도도의 특성으로 인해 전고체 전지에 가장 활발히 적용되고 있지만, 황화물계 고체 전해질은 극성이 높은 용매와 혼합 시 화학적 반응으로 인해 분해되는 문제를 일으킨다.¹⁷ 이로 인해 황화물계 고체 전해질의 결정 구조가 무너지는 문제가 발생하여 전기화학적 성능의 열화로 이어진다. 이런 한계는 무극성 또는 극성이 아주 작은 용매/바인더의 조합의 사용으로 해결될 수 있다. 하지만, 전극 및 고체 전해질 분리막의 성분들과 극성이 낮은 용매/바인더 내 작용기 간의 약한 극성 공유결합 특성 때문에 접착력을 약화시키는 또 다른 문제점을 낳는다. 실제로, 약한 접착력으로 인해 전극으로부터 입자의 쉬운 탈리, 반복적인 충방전으로 인한 접촉 면적의 감소 등에 따른 계면 저항 증가를 초래할 수 있다. 결정적으로 탈리 및 접촉 문제는 전기화학적 성능의 저하로 직결되기 때문에 적절한 용매/바인더 조합을 탐색하는 연구가 필수적이다.^{16,18}

따라서, 본 특집에서는 황화물계 전고체 전지의 습식 전극 제조를 위한 최근 연구에 대해 적절한 용매/바인더 쌍에 대한 탐색, 바인더 개질 및 신규 바인더 적용으로 분류하여 종합적으로 살펴보고자 한다. 가장 먼저 황화물계 전고체 전지의 습식 전극 제조 공정에 대한 이해를 돕기 위해, 용매 및 바인더 선정에 있어 기초적인 고려사항을 다룬다. 동시에 용매/바인더의 선정, 기존 바인더의 개질 및 신규 바인더의 탐색 등에 대한 대표적인 사례들을 소개하였다. 이를 바탕으로 황화물계 고체 전해질 기반 전고체 전지의 습식 전극 제조 공정에 대한 간략한 이해와 전고체 전지의 전기화학적 특성에 있어 바인더 특성의 중요성에 대하여 알 수 있을 것이다.

2. 본론

2.1 바인더와 용매

2.1.1 바인더의 역할

전극 내에서는 활물질의 반복적인 충방전을 거듭하며 소재에 따라 다른 정도의 부피 변화가 발생한다. 이때 입자 간 접촉이 손실되면서 전지의 전기화학적 성능의 저하를 초래할 수 있는데, 이런 열화 현상은 바인더를 통한 전극 안정화를 통해 완화할 수 있다. 전고체 전지의 성능을 유지 및 향상시키기 위한 바람직한 바인더의 조건으로 다음의 5가지가 있다; (1) 사이클링 중 활물질과의 강한 상호작용을 형성하여 접착력을 유지해야 한다; (2) 사이클링 중에 파괴 없이 부피 변화를 수용할 수 있을 정도의 기계적 강도를 가져야 한다; (3) 전극 내에 지속적인 이온/전자 전도성 네트워크를 제공해야 한다; (4) 복잡한 전지 환경과 고전압 양극에서 화학적/전기화학적으로 안정적이어야 한다; (5) 용매에 잘 분산될 수 있는 좋은 분산성을 가져야 한다.¹⁹ 일반적으로, 바인더는 폴리머 골격의 유연성과 작용기에 의해 고유한 특성이 결정된다.^{16,20} 특히, 전극에 적용시 바인더의 작용기와 전극 성분들의 표면 원소 사이의 결합 특성은 성분들 간의 결합 강도에 결정적인 역할을 한다.

2.1.2 바인더와 용매 선택의 고려사항

습식의 슬러리 코팅을 통한 고체 전해질 층 제조시 바인더와 용매의 종류에 따라 전지의 특성이 크게 좌우될 수 있다. 만약 결합력만을 고려할 경우, 기존 리튬 이온 전지에서 많이 사용되는 극성이 높은 작용기를 갖는 poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly(vinyl alcohol) (PVA) 및 carboxymethyl cellulose (CMC) 등이 선정될 수 있다.²¹ 하지만, 이러한 바인더는 *N*-methyl-pyrrolidone(NMP) 등의 극성이 높은 용매에만 분산될 수 있으므로 황화물계 고체 전해질에는 적용이 어렵다. 이는 화학적으로 불안정한 황화물계 고체 전해질이 극성이 높은 용매에 용해되는 높은 반응성을 가지기 때문이다.^{22,23} 용매에 용해된 황화물계 고체 전해질은 결정 구조가 일부 파괴되고, 곧 이온 전도도의 저하를 불러 일으킨다. 이러한 반응성 때문에 황화물계 고체 전해질에는 무극성 또는 극성이 낮은 용매와 바인더를 적용하여 고체 전해질의 용해가 일어나지 않도록 주의해야 한다. 예를 들면, toluene, *p*-xylene과 같은 극성이 낮은 용매와 butadiene rubber(BR), styrene butadiene rubber(SBR), styrene-butadiene-block-copolymers(SBS), styrene-ethylene-butylene-styrene-copolymer(SEBS), nitrile butadiene rubber(NBR), 그리고 ethyl cellulose 등과 같은 극성이 낮은 바인더를 함께 사용할 수 있다.²¹

황화물계 고체 전해질에 적용 가능한 바인더와 용매의 선택도 중요하지만, 적용하고자 하는 목적에 따라서 알맞은

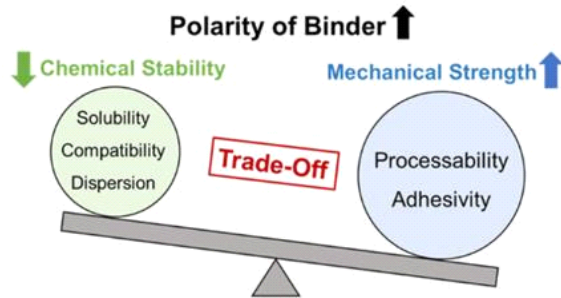


그림 1. 바인더의 극성에 따른 화학적 안정성 과 기계적 강도 사이의 트레이드-오프 관계를 나타낸 모식도(그림은 극성이 높은 경우).¹⁸

특성을 갖는 바인더를 선정하는 것 또한 중요하다. 일반적으로 바인더의 극성에 따라서 화학적 안정성(용해성, 분산성)과 기계적 강도(접착성, 가공성)가 결정되는데, 이 둘은 서로 상반되는 성격을 가진다. 바인더의 극성이 높은 경우, 접착력은 우수하지만, 용매에 대한 분산성이 떨어지는 단점을 가진다. 반대로, 바인더의 극성이 낮을수록 분산성은 우수하지만, 접착력이 떨어지는 특성을 나타낸다.²⁴ 보통 이러한 바인더 특성의 상호 관계를 트레이드-오프(trade-off) 관계라 일컫는다(그림 1). 이를 바탕으로 무극성 또는 극성이 낮은 바인더를 적용해야 하는 황화물계 고체 전해질의 경우는 화학적 안정성의 장점을 부각시키고 기계적 강도의 단점을 보완할 수 있는 방안을 모색해야 한다.

2.1.3 황화물계 고체 전해질을 위한 적절한 바인더/용매 쌍에 대한 탐색

슬러리 제작에 앞서 목적에 따른 특성이 적절한 한 쌍의 바인더-용매의 조합을 찾기 위해 기계적, 화학적, 그리고 전기화학적 특성을 분석해야 한다. 특히, 황화물계 고체 전해질과의 관계도 함께 고려하여 고체 전해질/바인더, 고체 전해질/용매, 바인더/용매의 조합이 각각 원치 않는 부반응 없이 이루어져야 비로소 전극 또는 고체 전해질 분리막 층 슬러리에 적용 가능하다. 이를 위해 바인더와 용매의 종류에 따라 가지는 각각의 극성 인자, 증기압 등의 특성을 세세하게 이해해야 하며, 각 특성이 화학적 안정성 및 기계적 강도 등에 미치는 영향까지 모두 고려해야 한다. 예를 들어, 용매의 특성 중 높은 극성 인자는 고체 전해질의 결정 구조를 무너뜨리고, 높은 증기압 특성은 호일에 캐스팅시 거친 표면의 불규칙한 필름을 생성하므로 이러한 특성을 신중하게 고려해서 선정해야 한다.²⁵

2.1.3.1 황화물계 고체 전해질을 위한 바인더 및 용매의 선정

바인더/용매/황화물계 고체 전해질 조합의 적합성을 판단하는 과정에서 일반적으로 바인더의 주 성능인 분산성과

접착력을 먼저 확인하여 1차적인 스크리닝 과정을 진행한다. 이 과정에서 여러 종류의 바인더를 각각의 용매에 24시간 침지시킨 뒤 침전물이 생긴 조합을 제외하고, 분산성이 좋은 나머지 용매-바인더 조합을 필링(peeling) 테스트를 통해 고체 전해질에 대한 접착력을 확인한다. 이후 X선 회절법(X-ray diffraction, XRD), 라만 스펙트럼(Raman spectrum), X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석을 통해 시료의 화학적 구조 변화와 부반응 생성물의 유무 등을 파악하여 조합의 화학적 호환성을 확인할 수 있다. 최종적으로 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 전지 특성 분석 등을 통해서 바인더/용매/고체 전해질 조합에 따른 이온 전도도, 충방전 용량, 계면 저항 등의 전기화학적 특성을 평가할 수 있다.

최장욱 교수 연구팀은 8종류의 용매와 3종류의 바인더 중 NBR, p-xylene, 75Li₂S-25P₂S₅를 각각 바인더, 용매, 황화물계 고체 전해질로 선정하여, 용매-바인더 조합의 최적화는 전지의 성능을 향상시킬 수 있다고 설명했다.²⁵ 1차 스크리닝 과정에서 NBR 바인더는 리튬 이온 전지에 많이 사용되는 PVDF 바인더보다 1.4배 높은 접착력을 보였다. 또한, NBR/p-xylene의 바인더/용매 조합은 균질한 분산성을 통해 리튬 이온과 전자 수송에 유리하여 낮은 계면 저항을 나타내었다. 이 때문에 해당 바인더/용매 쌍을 적용한 고체 전해질은 초기 고체 전해질에 비해 이온 전도도 저하를 거의 나타내지 않았다. 이는 NBR 바인더 내 니트릴기의 질소와 고체 전해질의 리튬 이온 사이에 형성된 이온-쌍극자 상호작용(ion-dipole interaction)에 의해서 접착력, 분산성, 그리고 이온 전도도가 향상되었기 때문이다(그림 2). 우수한 분산 특성을 바탕으로 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811) 양극에 적용했을 때, 양극 활물질 및 고체 전해질 입자의 응집을 크게 감소시켜, 장기적인 사이클링 및 율속 특성에서도 좋은 결과를 나타냈다.

앞의 내용과 같이 구성 요소 간의 전체적인 상호작용을 규명한 연구와 다르게 캘리포니아 대학의 Zheng Chen 교수 연구팀은 바인더와 용매 각각의 세부 특성에 주목하여 용매/

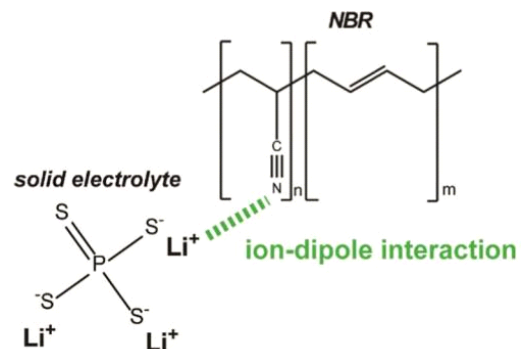
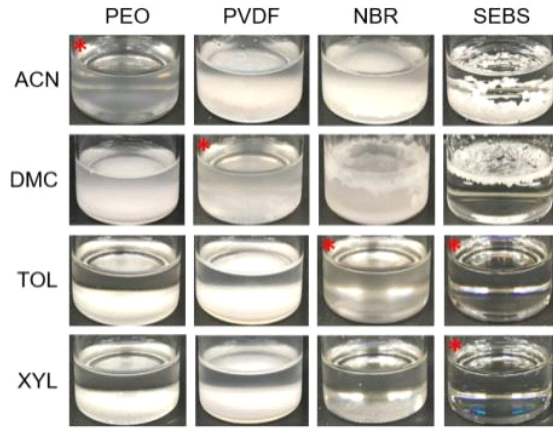


그림 2. NBR 바인더와 고체 전해질 사이의 이온-쌍극자 상호작용을 나타낸 모식도.²⁵



* Indicates good binder dispersion in solvent

그림 3. 4종류 용매에 4종류 바인더를 함침시켜 분산성을 확인하는 실험 사진.²⁶

바인더 쌍을 선정하였다.²⁶ 바인더의 경우, 성질이 작용기에 크게 좌우된다는 점을 고려하였고, 이를 바탕으로 4가지의 서로 다른 작용기를 갖는 바인더를 4가지 서로 다른 용매에 함침시켜 분산성을 비교하였다(그림 3). 그 결과, 전기음성도가 높은 작용기(O-, F- 등)를 포함하지 않는 오직 C-와 O-로 이루어진 SEBS 바인더가 낮은 극성의 용매와 가장 우수한 분산성을 나타내었다. 이 결과를 바탕으로, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 황화물계 고체 전해질에 대해 낮은 유전율을 나타내는 비극성 용매는 전기음성도가 높은 작용기가 없거나 적은 바인더와 화학적으로 적합하다는 것을 밝혔다. 또한, 고체 전해질에 적용 후 전기 화학적 평가 결과를 통해 상온에서 초기의 고체 전해질과 유사한 이온 전도도를 나타내어 우수한 성능을 입증하였다. 이와 같이 황화물계 고체 전해질에 적합한 극성이 낮은 용매에 바인더를 분산시키기 위해선 용매와 바인더의 세부 특성에 따른 상호 작용을 잘 고려하여 선정해야 한다.

2.1.3.2 전기화학 반응 분포에 대한 바인더의 영향

바인더와 함께 전극을 제조하였음에도 불구하고 전극이 기존 고체 전해질의 이온 전도도를 유지하는 것은 우수한 분산성에 따른 균일한 전기화학 반응 분포의 결과라고 볼 수 있다. 교토 대학의 Yoshiharu Uchimoto 교수 연구팀은 2차원 X선 흡수 분광 분석(two-dimensional imaging X-ray absorption spectroscopy, 2D-XAS)을 통해 잔존 용량에 따른 종단면과 횡단면의 전기화학 반응 분포를 관찰하였다.²⁷ 두 가지 바인더(SBR, SEBS)를 용매, $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 전해질, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NCM111) 양극재로 전극을 제조하여 X선 투과 영상을 비교하였다(그림 4). SEBS를 사용한 전극에서는 명암 차이가 극단적으로 뚜렷하게 나타나 활물질과 고체 전해질 성분이 각각 응집된 경향을 보였다. 반면, SBR을 사용한 전극에서는 명암 차이가 상대적으로 적어, 활물질과

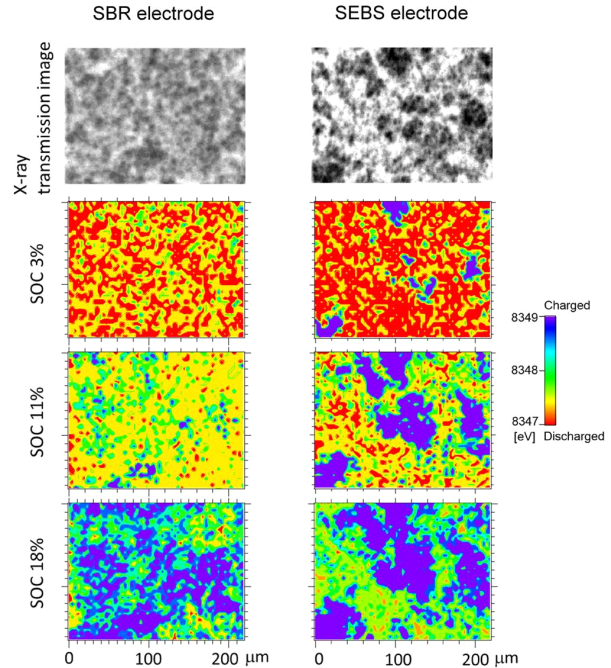


그림 4. SBR 전극(왼쪽)과 SEBS 전극(오른쪽) 종단면의 평면 내 다른 잔존용량(state of charge, SOC)에 따른 X선 투과 영상 및 반응 영역 매핑 결과.²⁷

고체 전해질 성분이 균일하게 분산된 모습을 확인할 수 있었다. 잔존 용량에 따른 종단면 반응 영역 매핑에서 골고루 분산된 SBR 전극은 전극 내부 깊은 영역까지 반응이 균일하게 이루어진 반면, 불균일한 분포의 SEBS 전극은 전극 내부로 깊이 침투하지 못하는 결과를 보였다. 이를 통해 바인더와 용매에 의한 전극의 분산성이 이온 전도 경로 형성에 큰 영향을 미쳐, 전극 내 전기화학 반응의 분포를 결정하는 것을 알 수 있다.

2.2 황화물계 전고체 전지 전극을 위한 바인더

리튬 이차 전지의 전극 제조공정과 마찬가지로, 전고체 전지의 전극을 제조할 때 역시 음극 또는 양극 활물질, 도전제, 바인더, 그리고 고체 전해질을 용매에 분산시킨 뒤, 집전체 위에 캐스팅한다. 이후 건조를 통해 용매가 증발되면 얇은 두께의 시트형 전극이 제조된다. 전고체 전지의 전극 슬러리는 황화물계 고체 전해질 분리막 슬러리를 제조할 때와 마찬가지로 극성이 높지 않은 용매-바인더 조합을 적용해야 한다. 일반적으로 전극 슬러리에 적용되는 바인더로 poly(ethylene oxide) (PEO), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 등이 주로 사용된다.⁵

2.2.1 기존 바인더의 개질

일반적인 바인더의 트레이드-오프 관계를 고려하여

무극성 또는 극성이 낮은 바인더의 전극 슬러리 적용이 전극 성분들과 집전체 사이의 약한 접착성을 나타낼 것을 예상할 수 있다. 이로 인해 가공성이 떨어지고, 접촉 손실로 인한 계면 저항의 증가, 이온 전도도와 같은 전기화학적 성능의 저하가 일어날 수 있다. 해당 문제를 극복하기 위해 기존의 바인더를 개질하려는 연구들이 진행되었는데, 대표적인 3가지 방법을 소개하고자 한다: (1) 극성 미세 조정; (2) 이온 전도성 부여; (3) 다른 원소의 첨가.

2.2.1.1 극성 미세 조정

최장욱 교수 연구팀은 기존 바인더의 극성을 미세 조정하는 ‘티올-엔 클릭 반응(thiol-ene click reaction)’을 통한 ‘클릭’ 바인더를 개발했다.²² 광분해 반응을 통해 탄성이 높은 SBS 바인더와 티올기(HS기)를 갖는 3-mercaptopropionic acid (3-MPA) 용매를 최적의 몰 비율(100:10)로 혼합하였다 (그림 5). 그 결과로, 최적의 카르복실기(-COOH)를 SBS 바인더에 접목시킨 클릭 바인더(C10)는 황화물계 고체 전해질 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCI) 및 p-xylene 용매와 우수한 호환성을 나타냈다. C10 바인더의 접착력을 테스트하기 위하여 필링 테스트(180° peeling test)를 진행한 결과 0.57 gf mm^{-1} 의 접착 강도를 보였다. 이 수치는 리튬 이온 전지에 가장 많이 사용되는 PVDF 바인더의 0.41 gf mm^{-1} 보다도 1.4배 높은 접착 강도로서 우수한 접착력을 입증하였다. 또한, 이온 전도도의 경우 고체 전해질 LPSCI와 C10 바인더를 결합하여 비교했을 때, 일반적인 LPSCI와 같은 수준($\sim 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$)의 이온 전도도를 나타내며 일반적인 바인더에 비해서 향상된 기계적 및 전기화학적 성능을 나타내었다.

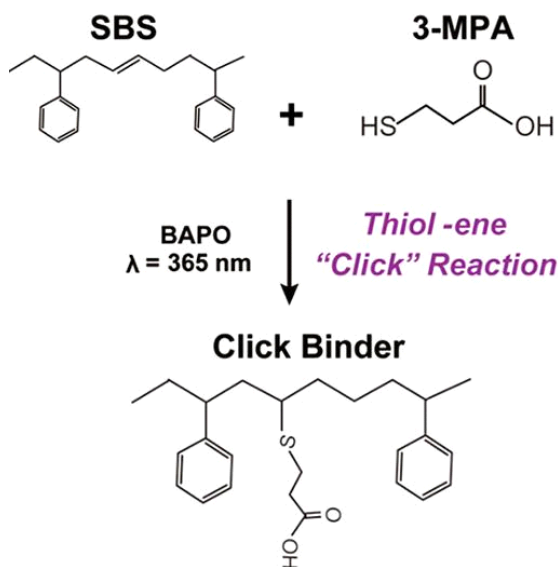


그림 5. SBS 바인더와 3-MPA 용매 사이의 티올-엔 클릭 바인더의 합성 방법 모식도.²¹

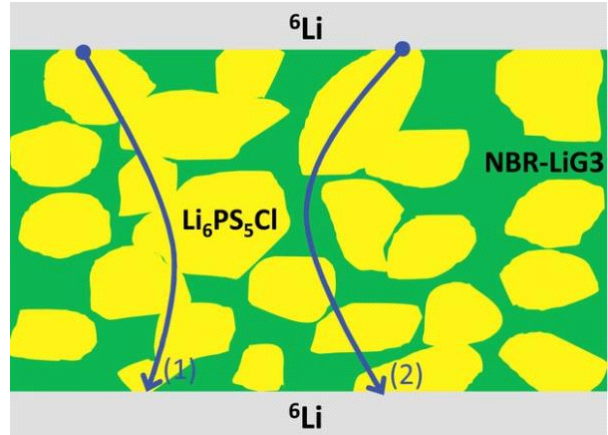


그림 6. 핵자기공명 분석법을 통해 확인된 전극 내부의 이온 이동 경로 모식도: (1) 기존의 고체 전해질을 통한 이온 이동 경로, (2) 이온 전도성 바인더를 통한 이온 이동 경로.²⁸

C10 클릭 바인더는 양극 활물질의 표면과 바인더의 카르복실기 사이의 수소결합을 통해서 양극의 용량 특성 향상에 기여하였다. LPSCI, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (NCM711), 도전재(super P), 바인더(C10 또는 BR)를 혼합한 전극을 제작하여 바인더 종류에 따른 성능을 비교하였다. 0.1C (10.5 mA g^{-1}) 기준 충방전 곡선의 결과로 초기 3사이클까지는 BR 바인더를 사용한 셀의 용량이 C10을 사용한 전극에 비해 높게 나타났지만, 이후부터는 C10의 셀이 역전하여 더 높은 용량을 나타내었다. 뿐만 아니라 용량 유지율 또한 45 사이클 기준 C10 셀(78.8%)이 BR 셀(57.8%)보다 더욱 높게 나타났다.

2.2.1.2 이온 전도성 부여

일반적으로 전극 및 고체 전해질 분리막의 이온 전도를 저해할 수 있는 바인더에 이온 전도성을 인위적으로 부여하여 전극 내 이온 전도의 저하를 억제하고, 이를 통해 전기화학적 특성을 향상할 수 있다. 정윤석 교수 연구팀은 계면에서의 이온 수송을 용이하게 하기 위해 이온성 액체 글라이머(glyme)와 리튬염을 혼합한 ‘솔베이트 이온성 액체(solvent-ionic-liquid, SIL)’인 LiG3를 NBR 바인더에 첨가하였다.²⁸ 이렇게 설계된 NBR-Li(G3)TFSI(NBR: nitrile-butadiene rubber, G3: triethylene glycol dimethyl ether, LiTFSI: lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 바인더를 LPSCI와 혼합하여 전기 화학적 특성을 분석하였다. 먼저 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR) 분석법을 이용해서 리튬 이온이 고체 전해질 사이뿐만 아니라 NBR-LiG3 바인더를 통해서도 이동이 이루어지는 것을 확인하였다. 이러한 이온 통로의 확장으로 바인더 첨가에도 불구하고 고체 전해질의 리튬 이온 전도도에서 미미한 저하를 나타낼 수 있다(LPSCI: $4.2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, LPSCI-NBR-LiG3: $3.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$).

고체 전해질에 대하여 우수한 성능을 나타내는 NBR-LiG3

바인더는 전극에 적용했을 때 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM 622), 도전재(super C65), 바인더(NBR), 그리고 SIL(LiG3)를 질량비를 다르게 혼합하여 양극 전극을 제조하였다. LiG3의 함량에 따른 전극의 충방전 곡선을 비교한 결과 양극의 경우 LiG3의 첨가량(0, 1.0, 3.5 wt%)이 증가함에 따라 높은 용량 특성을 나타내었다. 특히 LiG3 3.5 wt%를 첨가한 전극은 종래의 액체 전해질을 적용한 전극이 나타내는 용량의 97.2%에 이를 정도로 거의 차이가 없는 높은 용량을 보였다. 용량뿐만 아니라 초기 쿨롱 효율에서도 첨가량에 따라 높은 수준을 나타내었고, 용량 유지율에서도 순차대로 높은 용량 유지율을 보여주며 NBR-LiG3 바인더의 우수한 성능을 입증하였다. 이런 우수한 성능 향상은 LiG3를 음극에 적용했을 때 더욱 두드러졌다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 음극에서 LiG3의 함량에 따라 용량을 비교한 경우, 3.5 wt%를 첨가한 전극(160 mAhg^{-1})이 첨가하지 않은 전극(76 mAhg^{-1})에 비해 두 배 이상의 용량 차이를 나타내며 극적인 성능 향상을 나타내었다.

앞선 새로운 물질을 도입하여 이온 전도성을 부여한 것과는 다르게 기존 불활성 바인더의 산 처리를 통해 이온 전도성을 부여한 연구 사례가 있다. 이용민 교수 등은 기존의 불활성 바인더인 Na-CMC(sodium carboxymethyl cellulose)바인더를 최적화된 산 처리를 통해 2단계의 양이온 교환 반응을 일으켜 Li-CMC 바인더를 제조하였다.²⁹ 개질된 Li-CMC 바인더의 사용은 전극 슬러리 제작 시 고체 전해질을 첨가하지 않아도 첨가했을 때보다 우수한 용량 특성을 나타내어 전극 제작과정의 단순화를 가능하도록 하였고, 높은 접착력을 나타내었다. 가장 두드러진 특성으로 Na-CMC 불활성 바인더 사용에

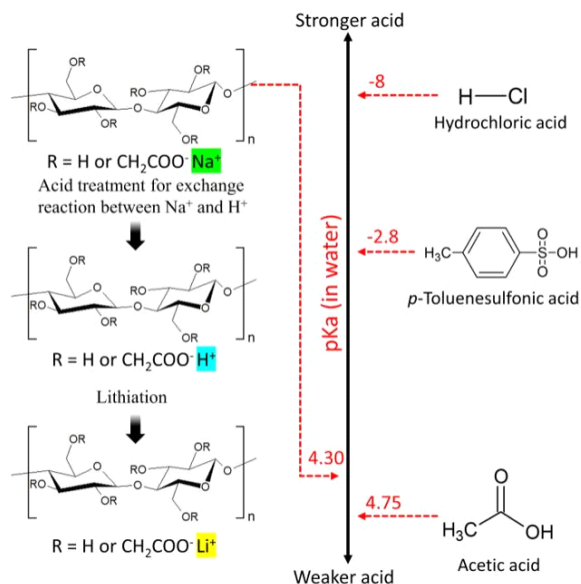


그림 7. Na-CMC 바인더의 산 처리로 2단계 양이온 교환 반응을 통해 Li-CMC 바인더가 생성되는 과정 모식도.²⁹

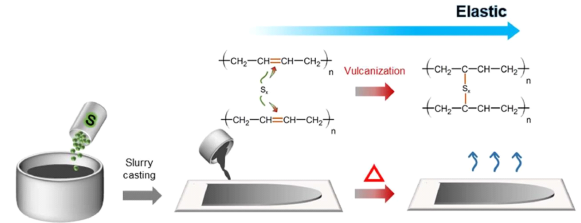


그림 8. 가황 처리 시 BR 바인더와 황 원소 사이의 가교 결합 모식도.³⁰

다른 입자 간의 확산 방해로 발생한 큰 내부저항을 Li-CMC 바인더를 사용하여 크게 완화시켰다. 이는 전극에서 계면 전도가 향상되어 리튬 이온의 농도 구배 완화로 내부 저항이 실질적으로 완화되었고, 이온 이동의 경로가 풍부하게 제공되어 우수한 면적 및 체적당 용량(1.91 mA cm^{-2} 기준 1.46 mAh cm^{-2} , 490 mAh cm^{-3})을 나타내었다. 결과적으로 기존의 불활성 바인더의 산 처리를 통해서도 이온 전도성 부여가 가능하며 전고체 전지의 성능 향상에 기여할 수 있다.

2.2.1.3 이중 원소의 첨가

특별한 용매나 리튬염 등의 소재 혼합 뿐만 아니라 순수 원소의 첨가만으로도 바인더와의 결합에 의한 전극의 전기 화학적 성능 저하를 억제시킬 수 있다. 정운석 교수 연구팀은 일반적인 전극 슬러리를 제조하는 과정에서 순수한 황의 첨가를 통해 BR 바인더와 황 사이의 가교결합을 형성하였다.³⁰ 슬러리 제조 과정 중 황을 첨가(가황 처리)할 뿐 집전체 상에 캐스팅, 건조 과정을 거치는 일반적인 슬러리 제조 과정과 큰 차이를 나타내지 않았다. 이런 과정을 거치면 내부는 BR 바인더의 탄소 이중결합이 깨지고 황이 다른 고분자 사슬을 연결시킨다. 이를 통해 구조적으로 안정한 가교 결합이 형성되어 상호 연결된 사슬이 3차원 네트워크로 전환되는 상태가 이루어진다.

구조적으로 안정한 가교 결합은 발판(scaffolding) 형태를 나타내며 입자를 단단히 잡아주어 기계적인 응력에 대해 구조적으로 안정한 특성을 보인다. 반면에 초기 BR 바인더를 사용할 경우, 기계적 응력이 발생하면 슬립 형태로 입자가 미끄러지며 구조적으로 불안정한 형태를 보인다. 이러한 구조적 차이는 일반적으로 전지 구동 중에 가해야 하는 압력에 의한 용량에서 차이를 나타낸다. 전고체 전지의 전극은 수십 메가 파스칼(MPa) 단위의 압력을 가하지 않으면 활물질의 파괴 팽창에 의한 열화로 용량이 감소한다. 하지만, 가황 처리한 BR 바인더를 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (NCM711) 양극에 적용할 경우 2 MPa 정도의 매우 낮은 수준의 압력을 가하여도, 70 MPa 수준에서 나타내는 용량과 크게 차이가 없었다. 결과적으로 가황 처리한 바인더의 적용은 안정적인 구조의 형성으로 낮은 작동 압력에서 전기화학적 특성을 유지할 수 있다.

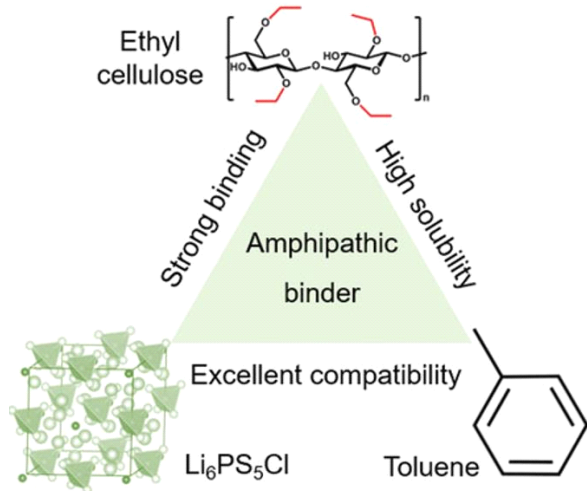


그림 9. 에틸 셀룰로오스의 사용으로 용매/고체 전해질 상호작용을 나타낸 모식도.³¹

2.2.2 우수한 특성의 신규 바인더 탐색

노스이스턴 대학의 Hongli Zhu 교수 연구팀은 양친매성(양극성) 분자 구조를 가지는 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose) 바인더를 사용해 얇은 고체 전해질 분리막과 이를 적용한 전고체 전지를 제작하였다.³² 에틸 셀룰로오스는 친수성 하이드록실기가 친수성 에틸기로 전환되는 에테르화 반응을 셀룰로오스에 적용한 유도체이다. 에틸 셀룰로오스는 양친매성 특성상 비극성 용매에 뛰어난 용해성과 안정성을 나타내고, 황화물계 고체 전해질에 대한 화학적 안정성, 우수한 열 안정성, 높은 결합 강도, 효율적인 분산 능력 등의 장점을 가지고 있다.

화학적 및 기계적으로 많은 장점을 갖는 에틸 셀룰로오스 바인더는 효과적인 접착제와 분산제의 역할을 하여 전고체 전지의 기계적 및 전기화학적 특성 등의 향상에 기여하였다. 전고체 전지 적용을 위한 첫 번째 요소로 에틸 셀룰로오스 바인더는 toluene 용매, LPSCl 황화물계 고체 전해질과 우수한 분산성, 결합력 등의 적합한 호환성을 나타내었다(그림 9). 또한, 47~72 MPa의 인장 강도를 가지는 에틸 셀룰로오스는 견고한 고체 전해질 분리막을 만드는데 도움이 되었다. 견고한 고체 전해질 분리막과 LiCoO₂ 양극, Li-In 음극을 적용한 전고체 전지는 에틸 셀룰로오스 바인더의 계면 안정제 및 이온 전도체 역할로 장기적인 사이클링 안정성을 촉진시켰다(200 사이클 기준 160 mAhg⁻¹ 용량의 82% 유지율). 뿐만 아니라 건식 공정을 통한 두꺼운 고체 전해질 분리막의 전고체 전지(1C 기준 58 mAhg⁻¹)와 율속 특성을 비교한 결과에서도 에틸 셀룰로오스를 적용한 전고체 전지(1C 기준 124 mAhg⁻¹)에서 더욱 우수한 성능을 나타내었다. 이와 같이 전고체 전지에 적용 가능한 신규 바인더의 탐색은

더욱 향상된 성능을 나타내는 전고체 전지 개발에 필수적이다.

3. 결론

본 특집에서는 습식 공정을 통한 황화물계 전고체 전지 제작에 있어 바인더의 역할과 지금까지 연구된 사례들을 바탕으로 황화물계 전고체 전지에 있어 바인더가 전지 성능 향상에 미치는 영향을 간략히 살펴보았다. 특히, 황화물계 전고체 전지 내 바인더의 역할에 대한 기초적인 이해를 바탕으로 바인더, 용매, 및 고체 전해질의 호환성을 여러 연구 사례와 함께 살펴보았다. 또한, 극성 미세 조정, 이온 전도성 부여, 다른 원소 첨가 등 바인더 개질과 신규 바인더 선정을 통해 바인더의 개발로 전고체 전지 성능 향상의 가능성을 확인할 수 있었다. 본 특집이 황화물계 전고체 전지의 상용화를 위한 습식 공정에 필수적인 바인더의 선정 및 신규 개발에 도움이 되길 기대한다.

참고문헌

1. E. P. Roth and C. J. Orendorff, *Electrochem. Soc. Interface*, **21**, 45 (2012).
2. Y.-S. Hu, *Nat. Energy*, **1**, 16042 (2016).
3. Y. Nikodimos, C.-J. Huang, B. W. Taklu, W.-N. Su, and B. J. Hwang, *Energy Environ. Sci.*, **15**, 991 (2022).
4. Z. Gao, H. Sun, L. Fu, F. Ye, Y. Zhang, W. Luo, and Y. Huang, *Adv. Mater.*, **30**, 1870122 (2018).
5. L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, and Y. Lu, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702657 (2018).
6. Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch, Y.-S. Hu, H. Li, J. Janek, L. F. Nazar, C.-W. Nan, J. Maier, and M. Armand, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1945 (2018).
7. Y.-C. Jung, S.-K. Kim, M.-S. Kim, J.-H. Lee, M.-S. Han, D.-H. Kim, W.-C. Shin, M. Ue, and D.-W. Kim, *J. Power Sources*, **293**, 675, (2015).
8. A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Electron. Mater. Lett.*, **8**, 199 (2012).
9. K. B. Hatzell, X. C. Chen, C. L. Cobb, N. P. Dasgupta, M. B. Dixit, L. E. Marbella, M. T. McDowell, P. P. Mukherjee, A. Verma, V. Viswanathan, and A. S. Westover, *ACS Energy Lett.*, **5**, 922 (2020).
10. A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, and Y. S. Meng, *Chem. Rev.*, **120**, 6878 (2020).
11. H.-D. Lim, J.-H. Park, H.-J. Shin, J. Jeong, J. T. Kim, K.-W. Nam, H.-G. Jung, and K. Y. Chung, *Energy Storage Mater.*, **25**, 224 (2020).
12. Y. K. Sun, *ACS Energy Lett.*, **5**, 3221 (2020).
13. A. Sakuda, A. Hayashi, Y. Takigawa, K. Higashi, and M. Tatsumisago, *J. Ceram. Soc. Japan*, **121**, 946 (2013).
14. A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Sci. Rep.*, **3**,

- 2261 (2013).
15. A. Sakuda, K. Kuratani, M. Yamamoto, M. Takahashi, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A2474 (2017).
 16. S. Sen, E. Trevisanello, E. Niemöller, B.-X. Shi, F. J. Simon, and F. H. Richter, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 18701 (2021).
 17. M. Yamamoto, Y. Terauchi, A. Sakuda, and M. Takahashi, *Sci. Rep.*, **8**, 1212 (2018).
 18. J. Lee, T. Lee, K. Char, K. J. Kim, and J. W. Choi, *Acc. Chem. Res.*, **54**, 3390 (2021).
 19. H. Chen, M. Ling, L. Hencz, H. Y. Ling, G. Li, Z. Lin, G. Liu, and S. Zhang, *Chem. Rev.*, **118**, 8936 (2018).
 20. G. Ai, Y. Dai, Y. Ye, W. Mao, Z. Wang, H. Zhao, Y. Chen, J. Zhu, Y. Fu, V. Battaglia, J. Guo, V. Srinivasan, and G. Liu, *Nano Energy*, **16**, 28 (2015).
 21. K. Lee, J. Lee, S. Choi, K. Char, and J. W. Choi, *ACS Energy Lett.*, **4**, 94 (2018).
 22. J. Ruhl, L. M. Riegger, M. Ghidui, and W. G. Zeier, *Adv. Energy Sustain. Res.*, **2**, 2000077 (2021).
 23. D. H. Tan, A. Banerjee, Z. Chen, and Y. S. Meng, *Nat. Nanotechnol.*, **15**, 170 (2020).
 24. V. A. Nguyen and C. Kuss, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 065501 (2020).
 25. K. Lee, S. Kim, J. Park, S. H. Park, A. Coskun, D. S. Jung, W. Cho, and J. W. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A2075 (2017).
 26. D. H. Tan, A. Banerjee, Z. Deng, E. A. Wu, H. Nguyen, J.-M. Doux, X. Wang, J.-h. Cheng, S. P. Ong, Y. S. Meng, and Z. Chen, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 6542 (2019).
 27. K. Chen, S. Shinjo, A. Sakuda, K. Yamamoto, T. Uchiyama, K. Kuratani, T. Takeuchi, Y. Orikasa, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Kimura, T. Nakamura, and Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 3292 (2019).
 28. D. Y. Oh, Y. J. Nam, K. H. Park, S. H. Jung, K. T. Kim, A. R. Ha, and Y. S. Jung, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1802927 (2019).
 29. D. O. Shin, H. Kim, S. Jung, S. Byun, J. Choi, M. P. Kim, J. Y. Kim, S. H. Kang, Y.-S. Park, S. Y. Hong, M. Cho, Y. G. Lee, K. Cho, and Y. M. Lee, *Energy Storage Mater.*, **49**, 481 (2022).
 30. T. Y. Kwon, K. T. Kim, D. Y. Oh, Y. B. Song, S. Jun, and Y. S. Jung, *Energy Storage Mater.*, **49**, 219 (2022).
 31. D. Cao, Q. Li, X. Sun, Y. Wang, X. Zhao, E. Cakmak, W. Liang, A. Anderson, S. Ozcan, and H. Zhu, *Adv. Mater.*, **33**, 2105505 (2021).