# 리튬 기반 배터리용 고분자 전해질 소재 연구

Research on Polymer Electrolyte Materials for Lithium-based Batteries

이유림<sup>1</sup> · 송우진<sup>2</sup> Yurim Lee · Woo-Jin Song

<sup>1</sup>Department of Material Science and Engineering, <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University 99 Daehak-ro, Yeseong-gu, Daejeon 34134, Korea E-mail: wjsong@cnu.ac.kr

# 1. 서론

수십 년 동안 리튬 이온 배터리(LIB)는 일상생활과 현대사회에서 널리 사용되며 급속한 발전을 이루어 왔다. 고전압, 고에너지 밀도, 긴 사이클 수명 및 높은 안전성을 갖춘 리튬 이온 배터리(LIB)의 개발이 요구되고 있으며, 휴대용 전자 장치, 전기 자동차(EV) 및 기타 에너지 저장 시스템에 적용하는 데 있어 기술적으로 매우 중요하다. 리튬 이온 전지에 보편적으로 사용되는 전해질은 유기용매 기반의 액체 전해질이며 높은 이온 전도도를 가지지만, 가연성 유기용매에서 발생하는 화재, 폭발, 전해질 누출 등의 안전성 문제가 있어 장기적으로 사용하는데 한계가 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 문제는 리튬 금속 배터리, 리튬 황(Li-S) 배터리, 리튬 에어(Li-O<sub>2</sub>) 배터리 등 에너지 밀도가 높은 차세대 리튬이온 배터리에서는 더욱 심각해진다. 따라서 기존의 액체 전해질을 보다 안전성이 뛰어난 형태로 대체하기 위한 전해질의 연구는 필수적이며, 액체 전해질을 대체하기 위한 방안으로 고분자를 이용한 전해질이 활발히 연구되고 있다.

고분자 전해질은 액상 전해질로 인한 폭발 사고와 같은 안전 문제로부터 비교적 자유롭고, 고분자의 유연성과 가공성을 가지고 있어 다양한 용도와 공정에 적용할 수 있다.<sup>3</sup> 또한 넓은 전기화학적 안정성 창을 가져 고전압용 전극 소재의 사용이 가능하므로 리튬 이온 전지 이외 리튬 황 전지, 리튬 공기 전지 등 다양한 시스템 확장도 가능하다는 장점을 가지고 있기에 많은 연구가 이루어져 왔다. 본 총설에서는 리튬 기반 배터리용 젤 고분자 전해질(GPE), 복합 고분자 전해질(CPE)의 두 가지 주요 범주로 나눠 소개하며 이를 적용한 연구결과를 바탕으로 향후 연구방향에 대해 논의하고자 한다.

## 2. 본론

## 2.1 고분자 전해질 소재의 특징

첨단 에너지 저장 장치에 대한 안전성, 유연성 및 다기능 요구 사항을 충족하기 위해 고분자 전해질은 넓은 전기화학적 창과 우수한 열 안정성, 전해액 누출 위험 감소로 인해 액체 전해질을 대체할 가장 적합한 후보로 간주되어 왔다(그림 1).<sup>4</sup> 일반적인 고분자 전해질에 사용되는 고분자 매트릭스는 poly(ethylene oxide)(PEO), poly(acrylonitrile)(PAN), poly(vinylidene fluoride)(PVdF), poly(methyl metacrylate)(PMMA), poly(ethylene



**이유림** 2017 2022-현재

충남대학교 유기재료공학과 (학사) 충남대학교 신소재공학과 (석사)



숭실대학교 화학공학과 (학사) 울산과학기술원에너지공학과 (박사) POSTECH (Post-Doc.) Stanford University (Post-Doc.) 충남대학교 응용화학공학과 조교수



그림 1. (a) 기존의 액체전해질을 사용함으로써 유발되는 안전 위험, (b) 준고체 전해질로 조립된 리튬 금속 배터리.<sup>4</sup>

carbonate)(PEC), poly(propylene carbonate)(PPC) 등이 있으며 polyether 기반 고분자는 리튬 양이온이 고분자 사슬을 따라 호핑할 수 있는 배위 사이트를 제공한다.<sup>5,6</sup>

고분자 매트릭스를 사용하여 제조한 전해질이 가져야 할 특성은 다음과 같다: 1) 높은 기계적 강도를 가지고, 2) 전극과 전해질 계면 접촉 및 호환성이 좋아야 하며, 3) 적절한 전하 수송 수를 가지며, 4) 열적, 전기화학적 안정성이 좋고, 5) 상온과 그 이하의 온도에서 이온전도도가 높아야 한다. 높은 리튬 이온 이동 수와 함께 높은 이온 전도도는 농도 분극을 감소시키고 속도 성능을 향상시킨다. 전극 입자와 고분자 전해질 사이의 이온 전도를 위한 우수한 접촉 및 낮은 에너지 장벽으로 인해 발생하는 낮은 계면 저항은 Li 기반 배터리 응용 분야에 이점을 제공한다. 또한, 고분자 전해질의 중요한 측면인 우수한 기계적 강도는 리튬 이온 삽입/탈리 과정에서 전극 재료의 부피 변화를 견딜 수 있을 뿐만 아니라 배터리의 수명을 연장하고 안정성을 향상시킬 수 있다. 물리적 상태와 화학적 성분에 따른 분류로써 1) 젤 고분자 전해질, 2) 복합 고분자 전해질에 대하여 각각 알아보도록 하겠다.

#### 2.2 가교를 통한 In-situ 젤 고분자 전해질(GPE)

젤 고분자 전해질(GPE)은 액체 전해질과 고체 고분자 전해질 (SPE) 사이의 중간 상태로서 액체 전해질 누액을 방지하고 고체 고분자 전해질의 제한된 이온 전도성을 개선하기 위해 제안되었다. 젤 고분자 전해질은 고분자 매트릭스, 리튬 염, 가소제인 액체 용매, 무기 충전제와 같은 첨가제 및 기타 구성 요소로 구성되며 상온에서 1.0 mS cm<sup>-1</sup> 이상의 우수한 리튬 이온전도도와 함께 고분자의 기계적 성질을 동시에 지닌다.<sup>7</sup> 일반적으로 젤 고분자 전해질은 중합, 물리적 젤화 또는 액체 전해질의 가교를 통해 얻어지며 이는 라디칼 반응에 의해 시작된다. 가교 반응을 통해 제조된 젤 고분자 전해질은 기계적 특성과 열 안정성이 크게 향상되고 고전압에서의 작동에 더 유리하다. 이와 관련된 연구 사례로 그림 2에서 PMMA를



그림 2. 열화학적 가교 공정으로 제조된 in-situ GPE: (a) 가교 PMMA 젤 고분자 전해질의 제조과정, (b) PAMM 기반 가교 고분자 전해질과 구조<sup>8,10</sup>

사용한 가교 젤 고분자 전해질이 보고된 바 있다.<sup>8</sup> 고분자 매트릭스로는 독성이 없고 점도가 낮은 비불소화 methyl methacrylate(MMA)가 사용되었으며, 높은 이온 전도성을 유지하고 기계적 특성을 향상시키기 위해 poly(ethyleneglycol) dimethacrylate(PEGDMA)가 도입되었다(그림 2). 고온에서 안정하고 가수분해에 둔감한 LiTFSI 염을 사용하여 가공성을 용이하게 했으며, 낮은 휘발성을 가진 용매(PC/EC)를 사용하여 전해질이 전지 내부에 효과적으로 침투할 수 있게 하였다. 실제로, PMMA는 액체 비양자성 전해질과 잘 호환되기에 탄산염 기반 액체 전해질의 흡수가 뛰어나 MMA를 사용하게 되면 전구체 용액의 점도가 낮아지면서 전지 내부 젖음성이 향상될 수 있다.<sup>9</sup> 따라서, 생성된 젤 고분자 전해질은 높은 이온 이동성을 가져 20 ℃에서 3.9 mS cm<sup>-1</sup>에 달하는 우수한 이온 전도도를 달성할 수 있었다. 또한, 우수한 계면 접촉으로 인해 2.1 mAh cm<sup>-2</sup>의 면적 용량을 가지는 graphite/LiMn<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub> Con 33O2(NMC111) 셀을 수백 사이클 동안 안정적으로 충· 방전할 수 있었다.

그러나, PMMA 기반 GPE의 양극 안정성과 기계적 강도는 여전히 개선되어야 하며, 고에너지 밀도 LIB에 적용하기 위해 가쿄 poly(acrylic anhydride-2-methyl-acrylic acid-2oxirane-ethyl estermethyl methacrylate)(PAMM) 기반 GPE가 추가적으로 제안되었다.<sup>10</sup> Poly(acrylic anhydride) 및 PMMA 기반 시스템은 리튬 이온 배터리용 전해질 재료로서 매우 유망하며, anhydride 및 acrylate 그룹은 각각 높은 전압 저항과 빠른 이온 전도도를 제공할 수 있다. 결과적으로, 가교 PAMM 기반 전해질은 5 V를 초과하는 넓은 전기화학적 안정성 창, 상온에서 6.79 10<sup>-1</sup> × mS cm<sup>-1</sup> 수준의 이온 전도도, 27.5 MPa의 높은 기계적 강도, 그리고 우수한 난연성 및 Li 금속과의 우수한 인터페이스 호환성을 보여준다. 개선된 고분자 전해질 특성을 바탕으로 Li/PAMM/Li 대칭 셀은 0.2 mA cm<sup>-2</sup> 전류밀도에서 1,000회 충·방전을 진행하는 동안 매우 안정적인 리튬 전/탈착 거동을 보이며 우수한 계면 접촉을 입증했다. LiNio 5Mn 5O4/Li 셀은 0.1 C, 500 사이클

후에도 방전 용량은 여전히 104 mAh g<sup>-1</sup>로 약 98%의 우수한 쿨롱 효율을 보였으며 PMMA 기반 전해질과 달리 용매의 분해와 Mn 용해를 막아주었음을 알 수 있었다. 따라서, PAMM 기반 전해질이 우수한 계면 호환성을 부여하고 셀의 분극을 현저하게 억제할 수 있음을 실험적으로 밝혔다. 이러한 발견은 가교 PAMM이 고전압 젤 폴리머 전해질의 흥미로운 후보임을 시사한다.<sup>11-14</sup>

### 2.3 고속 이온 전도체 기반 복합 고분자 전해질(CPE)

고속 이온 전도체라고도 불리는 무기 고체 전해질은 상온에서 최대 10 mS cm<sup>-1</sup>의 높은 이온 전도도와 난연성 특성을 나타내기 때문에 최근 몇 년 동안 중요한 연구 방향으로 자리 잡아왔다. 하지만, 전극과의 계면 접촉이 좋지 않아 상업용 리튬 기반 배터리에서의 실제 적용을 방해했다. 따라서 높은 이온 전도도 및 우수한 기계적 강도를 가진 무기 고체 전해질과 향상된 계면 호환성과 유연성을 가진 고체 고분자 전해질 (SPE)의 특성을 효과적으로 결합하기 위해 빠른 이온 전도체를 고체 고분자 전해질의 충전제로 통합하는 방법이 많이 연구되고 있다.<sup>15</sup> 가넷형(Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>(LLZO)), NASICON 유형(Li<sub>1.5</sub> Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), 그리고 황화물(Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>)을 포함한 다양한 종류의 고속 이온 전도체가 복합 고분자 전해질에 적용되었다.

그 중 LLZO는 상온에서 0.1 mS cm<sup>-1</sup>의 이온 전도도를 나타내며 Li 금속에 대한 전기화학적 안정성이 우수하다. 최근 연구에 따르면 LLZO-PEO 복합 고분자 전해질에서 LLZO 함량이 증가함에 따라 이온 수송 경로가 PEO 상에서 LLZO 입자로 구성된 네트워크로 변형되면서 리튬 수송 수가 증가했다고 밝혔다.

이와 관련된 대표적인 예시로 그림 3과 같이 세라믹 입자 (ceramic-in-polymer)를 포함하는 PEO 고분자 매트릭스에서 세라믹 전해질(polymer-in-ceramic)에 (polyethylene glycol) (PEG) 바인더가 포함된 PEO 고분자에 이르기까지 다양한 비율의 PEO-LiTFSI 및 LLZO를 사용한 복합 고분자 전해질이 보고되었다(그림 3).<sup>16</sup> 복합 고분자 전해질은 55 ℃에서 최대 0.1 mS cm<sup>-1</sup>의 높은 이온 전도도, Li/Li+ 대비 최대 5V의 전기화학적 안정성, 55 ℃ Li/LiFePO<sub>4</sub> 셀에서 우수한 사이클링 성능을 나타냈다. 또한, 'polymer-in-ceramic' 전해질은



그림 3. PEO-LLZTO 고체 전해질에 대한 개략도.<sup>16</sup>

유연성이 뛰어나고 비용이 저렴하여 소규모 에너지 저장 장치에 적합하며, 'polymer-in-ceramic' 전해질은 기계적 강도와 안전성이 더 높아 전기자동차에 사용되는 대형 배터리에 적합하다.

고속 이온 전도도를 갖는 복합 고분자 전해질을 제조하기 위한 새로운 전략은 3D 고속 이온 전도체 네트워크를 고체 고분자 전해질에 직접 도입하는 것이다. 그림 4에서 전기방사 및 고온 처리를 통해 제조된 3D LLZO 나노섬유 네트워크에 PEO-LiTFSI 고체 고분자 전해질로 구성된 복합 고분자 전해질을 소개한다(그림 4).<sup>17</sup> 3D 구조를 가지는 LLZO 나노섬유 네트워크는 긴 리튬 이온 전달 경로를 제공할 뿐만 아니라 고분자 매트릭스의 기계적 강도를 향상시켜 주었다. 이에 따라 상온에서 0.25 mS cm<sup>-1</sup>의 높은 이온 전도도를 보였으며, Li/CPE/Li 대칭 셀에서 수상돌기 형성 없이 1,000 시간 이상 안정적인 사이클 성능을 나타냈다.

빠른 이온 전도체 나노와이어의 방향 또한 복합 고분자 전해질의 이온 전도도에 상당한 영향을 미친다(그림 5).<sup>18</sup> 무작위 방향의 고속 이온 전도체 나노입자/ 나노와이어와 비교하여 전극의 법선 방향을 따라 정렬된 나노와이어는 향상된 이온 전도성을 가진다. 충전제 없는 PAN-LiClO<sub>4</sub> 고체 고분자 전해질의 이온 전도도는 30 ℃에서 3.62×10<sup>-4</sup> mS cm<sup>-1</sup>이었으나, 무작위하게 분산된 Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.557</sub>TiO<sub>3</sub>(LLTO) 나노와이어를 첨가하자 5.40×10<sup>-3</sup> mS cm<sup>-1</sup>로 증가하였고,



**그림 4.** 3D 세라믹 가넷 나노섬유 네트워크를 기반으로 한 CPE의 개략도 및 온도에 따른 CPE의 Arrhenius plot.<sup>17</sup>



그림 5. 리튬 이온 전도성 경로의 비교; (a) 나노입자, 무작위 나노와이어, 정렬된 나노와이어가 있는 CPE의 리튬 이온 전도성 경로, (b) Li 이온 전도를 통로인 무기 나노입자(NPs, 왼쪽)와 나노와이어(NWs, 오른쪽)의 표면 영역.<sup>18</sup> 고분자 매트릭스에서 무작위 나노와이어를 잘 정렬된 나노 와이어로 대체하자 6.05×10<sup>-2</sup> mS cm<sup>-1</sup>라는 높은 수준의 이온전도도를 달성했다.<sup>19</sup> 이는 주로 교차 접합이 없는 나노 와이어 표면의 빠른 이온 전도로 인한 현상 때문이었다.

# 3. 결론

리튬 기반 배터리 발전 추세는 액체 상태에서 에너지 밀도와 안전성을 향상시킨 고체 상태로 진화되고 있다. 이러한 추세에 적응하기 위해서는 안전성을 보장하고 고유한 가공성을 갖춘 새로운 고분자 전해질의 설계가 필요하다. 본 총설에서는 기존의 액체 전해질을 대체할 고분자 전해질 소재로 가교를 통한 in-situ 젤 고분자 전해질, 고속 이온 전도체 기반 복합 고분자 전해질로 나눠 소개하였다. 기존 액체 전해질을 사용하였을 때와 달리 고분자 전해질을 사용함으로써 전해액 누액, 또는 전해액의 가연성 기체화의 위험에서 벗어날 수 있어 기존 대비 안전성이 향상될 수 있었다. 젤 고분자 전해질은 본질적으로 고체 전해질과 액체 전해질의 장점을 모두 가지고 있어 액체 전해질에 가까운 이온 전도도를 달성할 수 있으며 보다 수월한 계면 접촉을 제공한다. 또한 우수한 기계적 강도, 유연성 및 가공성을 가지고 있어 에너지 저장 장치의 대량 생산에 도움이 된다. 게다가, 고속 이온 전도를 가능하게 한 복합 고분자 전해질은 상온에서 비교적 우수한 이온 전도성과 기계적 특성을 모두 갖는다. 20,21 따라서, 높은 이온 전도성을 가진 빠른 이온 전도체와 계면 접촉 불량 문제를 해결할 수 있는 고분자 기반 고체 전해질이 결합된 복합 고분자 전해질 이 향후 개발될 가능성이 높다.

앞선 문제들을 해결하고자 수많은 연구 개발이 이루어지고 있지만 실제 LIB에 고분자 전해질을 적용하기 위해서는 상온에서 높은 이온전도성을 충족시켜야 하며, 빠른 충·방전 용량을 결정하는 리튬 이온 이동수도 더욱 향상되어야 한다. 또한, 무기 충전제와 고분자 간의 상호 작용 메커니즘을 밝혀내는 것은 여전히 큰 과제로 남아 있어 고분자를 응용한 추가적인 연구가 많이 선행된다면, 고분자 전해질은 가까운 미래에 고성능 리튬 전지 분야에서 널리 사용될 수 있을 것이다.

# 참고문헌

 P. Yao, H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, and X. Liu, *Front. Chem.*, **7**, 522 (2019).

- D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, and G. Wang, *Chem*, 5, 2326 (2019).
- Z. Sun, K. Xi, J. Chen, A. Abdelkader, M.Y. Li, Y. Qin, Y. Lin, Q. Jiang, Y. Q. Su, R. V. Kumar, and S. Ding, *Nat. Commun.*, 13, 3209 (2022).
- 4. Z. Chang, H. Yang, X. Zhu, P. He, and H. Zhou, *Nat. Commun.*, 13, 1510 (2022).
- M. Zhu, J. Wu, Y. Wang, M. Song, L. Long, S. H. Siyal, X. Yang, and G. Sui, *J. Energy Chem.*, **37**, 126 (2019).
- X. Cheng, J. Pan, Y. Zhao, M. Liao, and H. Peng, *Adv. Energy Mater.*, 8, 1702184 (2018).
- 7. W. Ren, C. Ding, X. Fu, and Y. Huang, *Energy Stor. Mater.*, **34**, 515 (2021).
- A. Hosseinioun and E. Paillard, J. Memb. Sci., 594, 117456 (2020).
- M. A. Cabañero Martínez, N. Boaretto, A. J. Naylor, F. Alcaide, G. D. Salian, F. Palombarin, E. Ayerbe, M. Borras, and M. Casas-Cabanas, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2201264 (2022).
- Y. Ma, J. Ma, J. Chai, Z. Liu, G. Ding, G. Xu, H. Liu, B. Chen, X. Zhou, G. Cui, and L. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 41462 (2017).
- Y. Zhu, J. Xie, A. Pei, B. Liu, Y. Wu, D. Lin, J. Li, H. Wang, H. Chen, J. Xu, A. Yang, C. L. Wu, H. Wang, W. Chen, and Y. Cui, *Nat. Commun.*, **10**, 2067 (2019).
- M. Liu, Y. Wang, M. Li, G. Li, B. Li, S. Zhang, H. Ming, J. Qui, J. Chen, and P. Zhao, *Electrochim Acta*, **354**, 136622 (2020).
- M. Liu, D. Zhou, Y. He, Y. Fu, X. Qin, C. Miao, H. Du, B. Li, Q. Yang, Z. Lin, T. S. Zhao, and F. Kang, *Nanomater: Energy*, 22, 278 (2016).
- Y. Zhang, W. Lu, L. Cong, J. Liu, L. Sun, A. Mauger, C.M. Julien, H. Xie, and J. Liu, *J. Power Sources*, **420**, 63 (2019).
- M. D. Widstrom, K. B. Ludwig, J. E. Matthews, A. Jarry, M. Erdi, A. V. Cresce, G. Rubloff, and P. Kofinas, *Electrochim Acta*, **345**, 136156 (2020).
- L. Chen, Y. Li, S. P. Li, L. Z. Fan, C. W. Nan, and J. B. Goodenough, *Nano Energy*, 46, 176 (2018).
- 17. Z. Shen, Y. Cheng, S. Sun, X. Ke, L. Liu, and Z. Shi, *Carbon Energy*, **3**, 482 (2021).
- W. Liu, S.W. Lee, D. Lin, F. Shi, S.Wang, A. D. Sendek, and Y. Cui, *Nat. Energy*, 2, 17035 (2017).
- Q. Zhou, J. Ma, S. Dong, X. Li, and G. Cui, *Adv. Mater.*, **31**, 1902029 (2019).
- L. Chen, Z. Huang, W. Pang, Z. Jin, Y. Li, and C. A. Wang, *Electrochim Acta*, **330**, 135352 (2020).
- T. Dong, J. Zhang, G. Xu, J. Chai, H. Du, L. Wang, H. Wen, X. Zang, A. Du, Q. Jia, X. Zhou, and G. Cui, *Energy Environ Sci.*, **11**, 1197 (2018).