

이차 전지용 고분자 양극재 소재 연구

Research on Polymer Cathode Materials for Secondary Batteries

이민희 · 이원호 | Minhee Lee · Wonho Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology (KIT),
61 Daehak-ro, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea
E-mail: 1holee@kumoh.ac.kr

1. 서론

최근 리튬이온 배터리(Li-ion batteries, LIB)는 휴대용 전자기기, 전기 자동차 등 다양한 분야에서 우수한 에너지 저장 장치로 각광받고 있다.^{1,2} 배터리 시스템 중 수명을 결정하는 핵심 요소는 양극재이며, 현재 상용화된 양극재는 전이금속 기반의 무기소재(예: LCO, LFP, NMC 등)가 주로 사용된다. 그러나, 해당 소재를 구성하는 코발트, 니켈, 망간 등은 매장량의 한계가 있고, 결정 구조 특성상 장기간 충방전 과정에서 구조 붕괴로 인한 안정성 저하 문제가 발생한다. 이에 따라 지속 가능하고 친환경적인 양극재로서 유기물 기반 전극 재료가 주목받고 있다.^{3,4}

유기 양극재는 산화물계 소재의 단점을 보완할 수 있는 잠재력을 지니고 있으며, 최근 활발히 연구가 진행되고 있다. 유기 전극은 탄소, 수소, 산소, 황 등 자연에 풍부한 원소로 이루어져 자원적 제약이 적고, 다양한 분자 구조 설계가 가능하다는 장점을 지닌다. 또한, 무기 양극재에 비해 구조적으로 유연하므로, 충방전 시 발생하는 부피 변화를 효과적으로 완화할 수 있다. 하지만, 유기 전극 소재는 유기 전해질에 용해되는 경향성이 있어 사이클링 안정성이 저하되는 문제가 있다.⁵⁻⁸ 이를 극복하기 위해 거대분자 기반의 유기 양극재가 연구되고 있으며, 대표적으로 (1) 고분자 전극과 (2) 공유결합성 유기 골격체(covalent organic framework, COF) 전극이 있다. 고분자 전극은 분자량 증가로 전해질에 대한 용해도를 억제할 수 있으며, 연속적인 공액 구조를 통해 전자 전도성을 향상시킨다.^{7,9} COF 전극은 공유결합으로 형성된 다공성 네트워크 구조를 통해 전해질 불용성과 리튬 이온 확산 효과를 동시에 구현할 수 있다.^{10,11}

본 특집에서는 리튬 이온 배터리를 유기 양극재를 고분자 전극과 COF 전극의 두 가지 범주로 나누어 소개하고 이들의 성능을 분석하고자 한다.

2. 본론

2.1 카보닐 고분자 기반 유기 양극재

고분자 기반 양극재 가운데, 가역적인 n형 산화환원 반응이 가능한 카보닐(C=O) 기능기를 포함한 고분자가 가장 널리 연구되고 있다.^{3,12} 이들은 무기 소재가 주로 의존하는 삽입(intercalation) 메커니즘과 달리 카보닐기의 산화환원 반응을 통해 에너지를 저장하여 매우 빠른 충방전 속도를 구현할 수 있다. 이러한 고분자 양극재는 분자 구조에 따라 크게 퀴논계(quinone), 산 무수물계(acid anhydride), 이미드계(imide)로 구분된다.^{6,7} 본 특집에서는 이미드계 고분자 양극재를 중심으로, 고분자 결합 방식에 따라 두 가지 주요 유형으로 나누어 살펴보고자 한다.

Author



이민희

2024

2024-현재

금오공과대학교 고분자공학과 (학사)
금오공과대학교 고분자공학과 (석사과정)



이원호

2010

2012

2017

2019

2019-현재

부산대학교 나노소재공학과 (학사)
부산대학교 나노융합기술학과 (석사)
KAIST 생명화학공학과 (박사)
Penn State 화학공학과 (Post-Doc.)
국립금오공과대학교 고분자공학과 부교수

2.1.1 폴리이미드(PI)

폴리이미드(PI)는 우수한 전해질 저항성, 열 안정성, 비가연성 등의 특성으로 인해 안정적인 양극재로 주목받고 있다.¹³ 대표적인 예로 나프탈렌다이이미드(NDI) 기반 PI 양극재가 있으며, NDI에 존재하는 카보닐기는 전기화학적으로 높은 활성을 지니며 두 단계의 산화환원 과정을 거칠 수 있다. 그러나 4개의 카보닐기 중 2개만이 가역적인 n형 산화환원 반응에 참여하기 때문에 상대적으로 비용량(specific capacity)이 낮다는 한계가 있다.^{14,15} 이에 따라, PI의 비용량을 향상시키기 위해 고분자 반복단위 내에 더 많은 활성기를 도입하려는 연구가 진행되고 있다.^{16,17} 그 예로, 그림 1a에 나타난 바와 같이 테레프탈아마이드 모노머를 사용하여 PTN 분자를 설계한 연구가 보고되었다.¹⁶ PTN은 추가된 카보닐 그룹으로 인해 기존 PPN 보다 더 높은 비용량(200 mAh g^{-1} 이상)을 발현하였으며, 장기 사이클에서도 안정적인 성능을 유지하였다(그림 1b). 이는 화학 구조 설계를 통해 비용량을 높이면서도 안정성을 유지할 수 있음을 보여주는 의미 있는 결과이다.

2.1.2 Donor-acceptor 형 공액 고분자 기반 PI

NDI 기반의 공액 고분자인 PNDI-T2는 우수한 안정성과 전자 전도성을 바탕으로 유기태양전지와 유기트랜지스터 분야에서 대표적으로 사용되어 온 고분자 소재이다.¹⁸⁻²⁰ 이러한 특성은 유기 양극재에서도 그대로 활용될 수 있다. PNDI-T2 구조에서 NDI의 카보닐기는 2개의 리튬 이온을 가역적으로 저장할 수 있으며, 반복적인 donor-acceptor 공액 구조는 우수한 전자 전도성을 부여한다. 또한, NDI에 결합된 긴 알킬 결사슬은 특정 용매에서의 용해성을 부여하며, 우수한 기계적 물성을

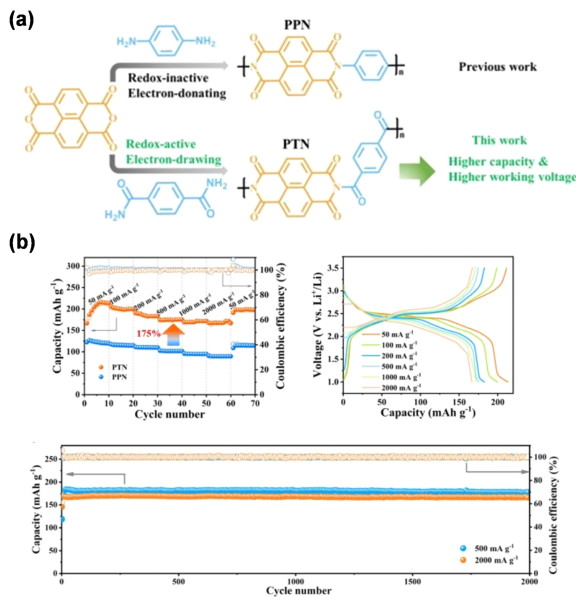


그림 1. (a) PPN과 PTN의 분자 구조 모식도. (b) PPN, PTN 전극의 전기화학적 성능 비교.

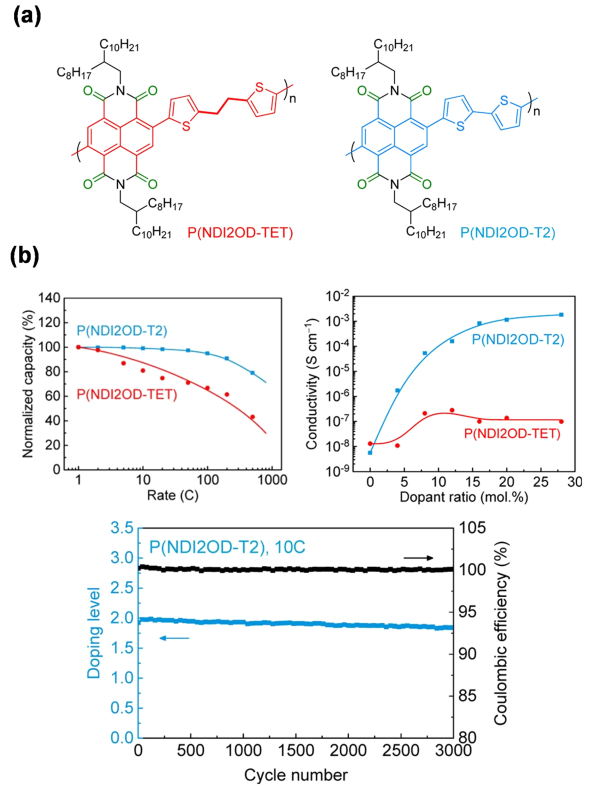


그림 2. (a) PNDI-T2와 PNDI-TET의 분자 구조 모식도. (b) PNDI-T2와 PNDI-TET 전극의 전기화학적 성능 비교.

통해 PVDF와 같은 바인더 없이도 전극 제조가 가능하게 한다.⁹ 예를 들어, Yao 그룹은 PNDI-T2가 공액 구조를 기반으로 우수한 양극재 성능을 발현함을 보고하였다(그림 2a).²¹ 특히, 공액 구조가 제거된 경우 전자 전도성이 크게 저하되어 양극 성능이 급격히 떨어지는 반면, PNDI-T2는 도핑 후 비공액 고분자 대비 현저히 높은 전자 전도도를 나타냈다. 그 결과 높은 C-rate 조건에서도 우수한 속도 특성을 보였으며, 10C의 빠른 충방전 조건에서도 매우 안정적인 장기 사이클 성능을 유지하였다(그림 2b).

이와 더불어 에틸렌 글라이콜(EG)을 결사슬로 도입하여 이온 전도성을 향상시키는 연구도 보고된 바 있다(그림 3a).²² 기존의 PNDI-T2 구조는 전극이 두꺼워지면서 리튬 이온 전도성이 저하되거나, 전도성 첨가제 함량을 20 wt%로 줄였을 때 전자 전도도가 부족해 속도 성능이 저하되었다. 그러나, PNDI-TENG 구조는 EG의 우수한 리튬 이온 친화성으로 인해 해당 문제를 상당수 해결했음을 보고하였다(그림 3b).

2.2 라디칼 고분자 기반 유기 양극재

자유 라디칼을 지닌 고분자는 전자를 빠르게 이동시킬 수 있으며 전자가 비편재화되어 가역적인 산화환원 반응이 가능하다.^{23,24} 결사슬에 라디칼을 도입한 TEMPO 기반의 니트로실 라디칼 고분자가 대표적인 사례로 널리 연구되고

있다.^{23,25} 그 예시로, 링-오프닝 중합을 통해 높은 단량체 전환율을 확보한 PTEO가 보고되었으며,²⁵ 이는 고분자 사슬 내에 높은 밀도의 TEMPO 라디칼을 균일하게 도입함으로써 전자전도도를 크게 향상시켰다(그림 4a). 그 결과, 1C의 전류 밀도 조건에서 매우 안정적인 사이클링 안정성을 나타내었다(그림 4b). 특히, TEMPO 라디칼 고분자는 약 3.5 V vs. Li/Li⁺ 부근의 높은 작동 전압을 보여, 일반적으로 2.0-2.5 V 범위에서 동작하는 이미드계 고분자보다 높은 에너지 밀도를 확보할 수 있다는 장점이 있다.²⁶ 이로 인해 TEMPO 기반 라디칼 고분자는 고전압·고출력 지향형 유기 양극재로서 차별화된 연구 가치를 가진다.

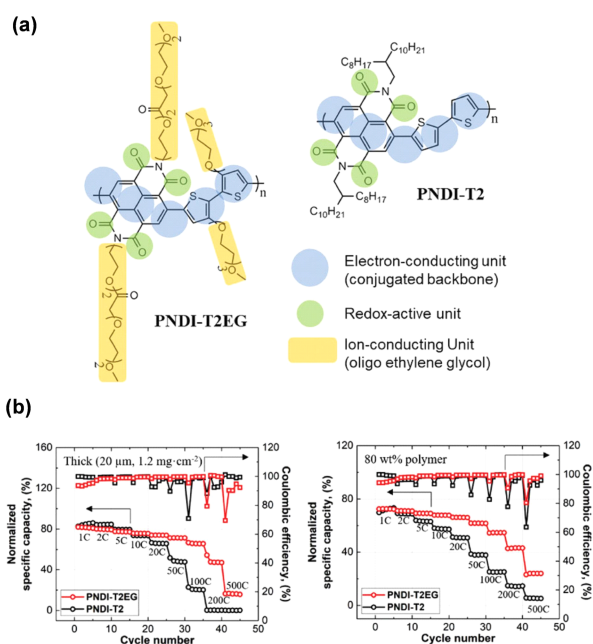


그림 3. (a) EG 결사슬을 도입한 PNDI-TENG과 PNDI-T2의 분자 구조 모식도. (b) PNDI-TENG과 PNDI-T2 전극의 전기화학적 성능 비교.

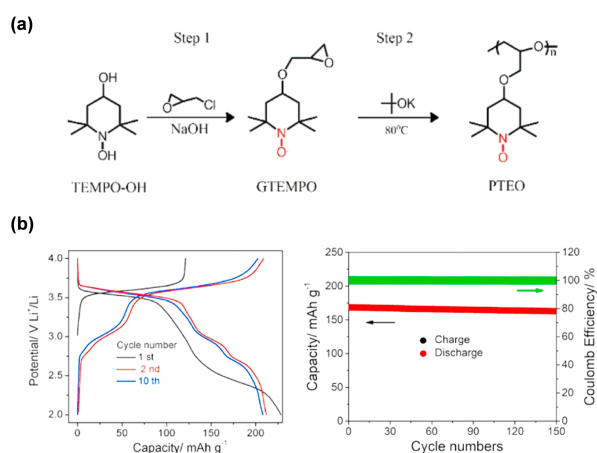


그림 4. (a) 링오프닝 중합으로 합성된 TEMPO 기반 PTEO 분자 구조 모식도. (b) PTEO 전극의 1C 조건에서의 전기화학적 성능.

2.3 COF 기반 유기 양극재

COF는 유기 전구체들을 공유 결합으로 연결하여 2차원 또는 3차원 결정 구조를 형성한 소재이다. 높은 다공성과 균일한 기공 크기를 가져 리튬 이온 이동성을 향상시킬 수 있고, 구조 개질이 용이하여 다양한 활성기를 도입함으로써 용량을 증대시킬 수 있다.^{10,27,28} 대표적인 사례로, NTCDA와 TAPA 단량체를 반응시켜 2차원 형태의 COF 2D-PAI를 합성하고, 이를 CNT와 하이브리드화하여 전극 재료로 활용한 연구가 보고되었다(그림 5a).²⁷ 합성된 COF의 NDI 유닛은 산화환원 반응을 통해 에너지 저장에 기여하며, 약 2.5 nm의 기공 구조는 탁월한 리튬 이온 확산을 가능하게 한다. 그 결과 2D-PAI@CNT 전극은 활성기의 82.9%를 효과적으로 활용하였고, 높은 속도 성능과 함께 0.5 A g⁻¹의 전류 밀도 조건에서도 매우 안정적인 구동 특성을 보였다(그림 5b).

COF는 선형 고분자 대비 구조적 특징에서 뚜렷한 차별성을 지닌다. 선형 고분자는 반복 단위 설계를 통해 전자 전도성과 용해 안정성을 확보할 수 있으나, 전극이 두꺼워질 경우 리튬 이온 확산이 제한되는 한계가 있다. 반면, COF는 공유결합으로 형성된 2차원 혹은 3차원 결정성 다공성 구조를 지녀 균일한 기공을 통해 리튬 이온 확산을 효과적으로 향상시킬 수 있다.^{12,29} 다만, 전자 전도성이 낮고 높은 결정성과 규칙적인

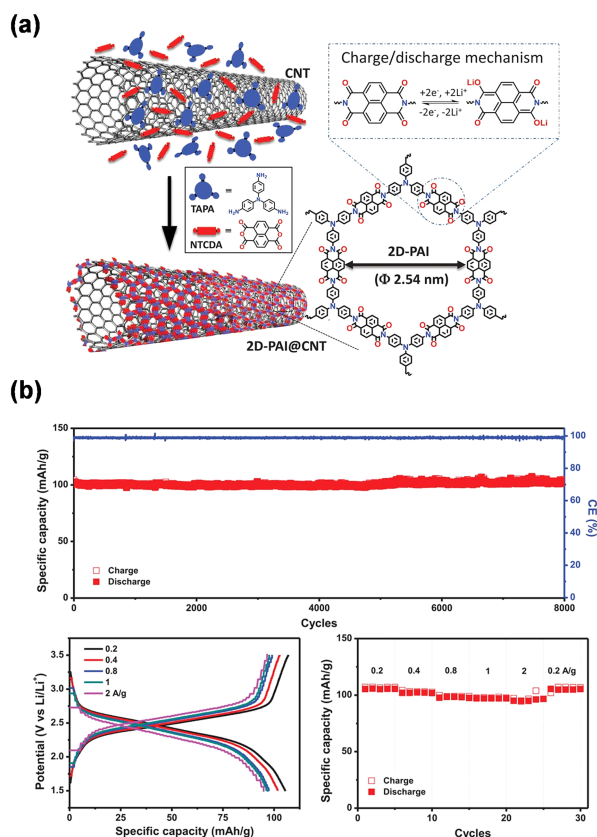


그림 5. (a) NTCDA와 TAPA로 합성된 2D-PAI COF 및 CNT 하이브리드 구조 모식도. (b) 2D-PAI@CNT 전극의 전기화학적 성능.

다공성 구조를 동시에 확보하기 위한 합성 과정이 복잡하다는 점은 한계로 지적된다.³⁰⁾

3. 결론

리튬이온 배터리용 유기 양극재는 전이금속 기반 무기 양극재의 한계를 극복할 수 있는 대안으로 주목받고 있다. 단분자 기반 유기 양극재는 구조적 설계의 자유도와 높은 이론 용량에도 불구하고 전해질에 쉽게 용해될 가능성이 있어 사이클 안정성 확보가 어렵다. 이에 비해 고분자 기반 양극재와 COF는 고분자화 및 공유결합 네트워크 구조를 통해 불용성을 확보함으로써 단분자 대비 우수한 안정성을 제공하며, 장기 사이클 구동에 유리하다. 이러한 안정성 확보는 유기 양극재 연구가 단분자에서 거대분자 기반으로 확장되는 중요한 배경이 된다. 카보닐 기반 고분자는 활성기 도입과 공액 구조 설계를 통해 전도성과 용해 안정성을 동시에 제어할 수 있으며, PI와 NDI 기반 공액 고분자가 대표적이다. 또한, TEMPO 기반 라디칼 고분자는 약 3.5 V의 높은 작동 전압과 신속한 전하 이동을 바탕으로 고전압·고출력 특성을 확보할 수 있음을 보여주었다. 한편, COF는 공유결합으로 형성된 결정성 다공성 구조를 통해 전해질 불용성과 우수한 리튬 이온 확산성을 동시에 달성할 수 있으며, 다양한 활성기 도입이 가능하다는 점에서 차별화된 장점을 가진다. 그럼에도 불구하고 카보닐 기반 고분자의 낮은 작동 전압, TEMPO 라디칼 고분자의 낮은 이론 용량, COF의 낮은 전도성과 합성 난이도 등은 여전히 해결해야 할 과제로 남아 있다. 따라서 향후 연구는 활성기 고밀도화, 전도성 보조체와의 복합화, 공정 단순화를 통한 대량 합성 가능성 확보를 중심으로 진행될 필요가 있다. 결론적으로, 유기 양극재는 단분자 기반 한계를 극복하면서 지속 가능한 자원 활용과 구조 설계의 자유도를 동시에 갖춘 유망한 차세대 전극 재료이다. 특히 고분자 전극과 COF 전극은 고용량·고전압·고안정성 달성을 위한 핵심 플랫폼으로서, 향후 리튬이온 배터리의 성능 및 지속 가능성 향상에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. M. Armand and J. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008).
2. J. B. Goodenough and K. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 1167 (2013).
3. H. Yang, J. Lee, J. Y. Cheong, Y. Wang, G. Duan, H. Hou, S. Jiang, and I. Kim, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 4228 (2021).
4. N. Nasajpour-Esfahani, H. Garmestani, M. Bagheritabar, D. J. Jasim, D. Toghrade, S. Dadkhah, and H. Firoozeh, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **203**, 114783 (2024).
5. D. Larcher and J. Tarascon, *Nat. Chem.*, **7**, 19 (2015).
6. R. Shi, S. Jiao, Q. Yue, G. Gu, K. Zhang, and Y. Zhao, *Exploration*, **2**, 20220066 (2022).
7. X. He, R. Cheng, X. Sun, H. Xu, Z. Li, F. Sun, Y. Zhan, J. Zou, and R. M. Laine, *J. Magnes. Alloys*, **11**, 4359 (2023).
8. T. Kim, W. Song, D. Son, L. K. Ono, and Y. Qi, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 2942 (2019).
9. D. Kim, S. Kim, J. Kim, H. Ahn, C. Nam, and W. Lee, *J. Power Sources*, **631**, 236208 (2025).
10. S. Suleman, X. Cheng, M. Gu, and Y. Kim, *Commun. Mater.*, **6**, 78 (2025).
11. X. Qin, H. Tang, H. Zhao, L. Shao, C. Liu, L. Ying, and F. Huang, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 33661 (2024).
12. H. Lyu, X. Sun, and S. Dai, *Adv. Energy Sustain. Res.*, **2**, 2000044 (2021).
13. H. Anavi, A. Zardehi-Tabriz, M. Golshan, Y. Ghayebzadeh, Z. Wang, and M. Salami-Kalajahi, *J. Energy Storage*, **124**, 116785 (2025).
14. Z. Wang, X. Liu, X. Zhang, H. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, H. Yu, and G. He, *Mater. Horiz.*, **11**, 1283 (2024).
15. Y. Liang, P. Zhang, and J. Chen, *Chem. Sci.*, **4**, 1330 (2013).
16. J. Wang, H. Liu, C. Du, X. Zhang, Y. Liu, H. Yao, Z. Sun, and S. Guan, *Chem. Eng. J.*, **444**, 136598 (2022).
17. J. Wang, H. Liu, C. Du, B. Liu, H. Guan, Y. Liu, S. Guan, Z. Sun, and H. Yao, *eScience*, **4**, 100224 (2024).
18. W. Lee, C. Lee, H. Yu, D. Kim, C. Wang, H. Y. Woo, J. H. Oh, and B. J. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 1543 (2016).
19. K. Rundel, Y. Shin, A. S. Chesman, A. C. Liu, A. Welford, L. Thomsen, M. Sommer, and C. R. McNeill, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 12062 (2019).
20. H. Cho, T. Kim, K. Kim, C. Lee, F. S. Kim, and B. J. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 5449 (2017).
21. Y. Liang, Z. Chen, Y. Jing, Y. Rong, A. Facchetti, and Y. Yao, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4956 (2015).
22. X. Li, Y. Li, K. Sarang, J. Lutkenhaus, and R. Verduzco, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2009263 (2021).
23. K. Zhang, Y. Hu, L. Wang, J. Fan, M. J. Monteiro, and Z. Jia, *Polym. Chem.*, **8**, 1815 (2017).
24. R. El Oueslati, B. Jismy, B. Flamme, N. Leclerc, F. Ghamouss, and M. Abarbri, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 15866 (2024).
25. W. Deng, W. Shi, Q. Liu, J. Jiang, Q. Wang, and C. Guo, *J. Power Sources*, **479**, 228796 (2020).
26. J. Bitenc, K. Pirnat, O. Luzanin, and R. Dominko, *Chem. Mater.*, **36**, 1025 (2024).
27. G. Wang, N. Chandrasekhar, B. P. Biswal, D. Becker, S. Paasch, E. Brunner, M. Addicoat, M. Yu, R. Berger, and X. Feng, *Adv. Mater.*, **31**, 1901478 (2019).
28. Y. Lu and J. Chen, *Nat. Rev. Chem.*, **4**, 127 (2020).
29. T. AlHazaimeh, M. Raheem, and A. Al-Othman, *Int. J. Thermofluids*, **21**, 100531 (2024).
30. Z. Zhao, D. Liu, and Y. Wang, *Chem. Commun.*, **61**, 5842 (2025).