

# 리튬메탈 전극의 안정화를 위한 고분자 코팅 전략

## Polymer Coating Strategies for Stabilizing Lithium-Metal Electrodes

박슬기 | Sulki Park

School of Semiconductor and Chemical Engineering, Jeonbuk National University,  
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 54896, Korea  
E-mail: sulki0628@jbnu.ac.kr

### 1. 서론

리튬메탈 전지(Li-metal batteries)는 기존의 리튬 이차 전지(Li-ion batteries)를 대체할 수 있는 차세대 고에너지 응용 분야(전기차, 항공 모빌리티, 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS)의 핵심 솔루션으로 주목받고 있다. 리튬메탈 음극은 이론용량이 약 3,860 mAh/g로 기존 리튬 이차 전지의 흑연 음극 소재보다 이론용량이 약 10배 높고, 상대적으로 낮은 전극 전위를 가지고 있기 때문에 고전압 양극재와 조합될 경우 고에너지밀도 전지를 구현할 수 있다.<sup>1-3</sup> 이러한 특성 때문에 리튬메탈 전지는 글로벌 전지 산업과 학계에서 동시에 주목받고 있지만 실질적인 응용으로는 여전히 한계가 있다. 리튬메탈 전지의 음극은 반복적인 충·방전 과정에서 표면에 리튬이 불균일하게 증착되며 이는 덴드라이트를 형성시킨다.<sup>4-6</sup> 이렇게 형성된 덴드라이트는 분리막의 손상을 일으켜 단락(short-circuit)이나 열폭주(thermal runaway)와 같은 치명적인 안정성 문제를 만들 수 있다. 또한 전해질과의 부반응으로 생성된 solid electrolyte interface(SEI)는 비정상적인 전해질 소모, 부피 팽창, 낮은 쿨롱 효율 등 일련의 전지 성능 저하를 유발하여 높은 이론적 용량과 낮은 전극 전위를 가짐에도 불구하고 아직 실용화가 지연되고 있다.<sup>4-6</sup>

이러한 문제를 극복하기 위한 다양한 전략들이 제시되고 있다. 제시되는 전략은 크게 전해질, 전극 및 집전체, 전극-전해질 계면(electrode-electrolyte interface) 개질로 나눌 수 있다. 전해질 측면에서는 고농도 전해액, 고체 전해질, 인공 SEI 형성 첨가제 도입 등이 활발히 검토되고 있다. 전극 및 집전체 설계에서는 3차원 다공성 집전체 제조나 리튬 친화성(lithophilic) 표면 개질을 통해 리튬 이온의 전하 전달이나 리튬의 핵성장 과정을 제어하여 리튬이 증착되는 거동에 변화를 주는 전략들이 제시되고 있다. 또한 전극-전해질 계면 안정화 기술은 모든 접근에서 공통적으로 강조되는 요소로, 전극 표면의 반응성을 제어하고 리튬 이온의 균일한 확산 경로를 확보하는 것이 핵심이기 때문에 다양한 보호막 전략이 연구되고 있다. 그중 고분자 코팅은 무기 코팅에 비해 화학적·공정적·기계적 차별성을 지니며 최근 각광받고 있다.<sup>1,7</sup>

무기 코팅은 높은 탄성계수를 가져서 기계적으로는 단단하지만 깨지기 쉽고 코팅층이 전극 표면에 완벽한 밀착 층을 형성하기가 어렵다.<sup>1,8,9</sup> 반면 고분자 코팅은 유연하여 전극 표면에 잘 밀착되어 다양한 화학적 기능을 부여할 수 있다. 또한 고분자 코팅층은 충·방전 과정에서 발생하는 전극 표면의 미세한 변형을 흡수하면서 계면 접촉을 유지할 수 있어 장기적 안정성 측면에서 특히 유리하다. 그뿐만 아니라 고분자 코팅은 무기 코팅에 비해 공정이 비교적 단순하고 비용이 저렴하기 때문에 계면 안정화 측면에서 더 효율적이다.

Author



박슬기

2013 경희대학교 화학공학과 (학사)  
2019 성균관대학교 화학공학과 (석·박사)  
2019-2023 영국 캠브리지 대학교 공과대학 (Post-Doc.)  
2023-2025 스웨덴 노스볼트 R&D 엔지니어  
2025-현재 전북대학교 화학공학부 조교수

따라서 리튬메탈 전지의 실용화를 앞당기기 위해서는 고분자 기반 코팅 기술의 정교한 설계와 체계적인 이해가 필수적이며, 본 특집에서는 이러한 기술적 배경과 연구 동향을 종합적으로 살펴보고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 고분자 코팅을 통한 리튬 증착 안정화 메커니즘

리튬메탈 전극에서 고분자 코팅의 가장 핵심적인 역할은 불균일한 리튬 증착을 제어하고 안정적인 계면을 형성함으로써 장기적 사이클 성능을 보장하는 것이다. 고분자 코팅의 보호 효과를 크게 세가지 메커니즘으로 설명할 수 있다.<sup>1,2</sup>

첫번째 메커니즘은 ‘계면 coverage 유지’이다.<sup>1</sup> 리튬메탈 전극은 충·방전 과정에서 부피 팽창과 수축을 반복하며 표면에 균열과 핀홀이 발생하기 쉽다(그림 1a). 이러한 결함 부위는 전류가 집중되기 쉬워 덴드라이트 성장을 촉진시킨다.<sup>1,2,10</sup> 이에 비해 고분자 코팅층은 유연성과 인장 강도를 동시에 갖추어 표면을 균일하게 덮고, 충·방전에 따라 발생하는 미세 균열을 흡수하거나 자가 치유하여 안정적인 코팅층을 유지한다.<sup>1,2,10</sup>

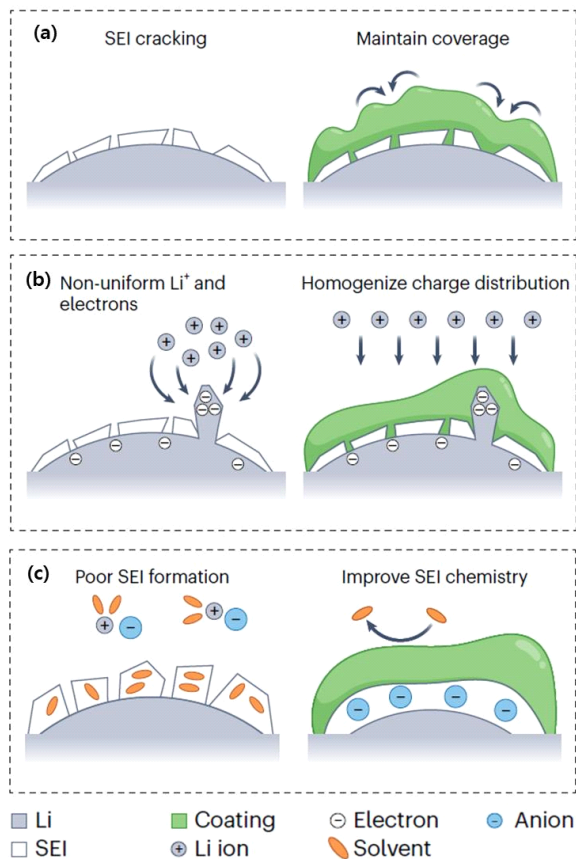


그림 1. 고분자 코팅을 통한 리튬 증착 안정화 메커니즘 개략도.<sup>1</sup> (a) SEI 균열과 핀홀 형성 방지 → 계면 coverage 유지, (b) 불균일한 Li<sup>+</sup>/전자 분포 완화 → 전하 분포 균일화, (c) 불안정한 SEI 형성 억제 → 안정적 무기-rich SEI engineering.

두번째 메커니즘은 ‘전하 분포 균질화’이다. 고분자 코팅은 높은 유전 상수와 표면 작용기를 통해 전기장이 불균일하게 분포되는 것을 완화하고 리튬 이온이 전극 전체에 보다 균일하게 확산·증착되도록 유도한다(그림 1b).<sup>1,11-13</sup> 예를 들어 양이온 작용기나 극성 그룹을 가진 고분자는 전극 표면 전기장을 효과적으로 차폐하고, 미세 공극 구조를 통해 선택적으로 이온 경로를 제공함으로써 리튬 증착의 균일성을 높여 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.<sup>13</sup>

세번째는 ‘SEI engineering’이다. 고분자 코팅은 초기 전자 전달과 용매(또는 음이온)의 환원 경로를 유용한 분해 산물로 유도하여 얇고 조밀하며 Li<sup>+</sup> 전도성 및 전자 차단성을 갖는 안정적인 SEI를 형성한다(그림 1c).<sup>1,14-16</sup> 예를 들어 PVDF 계열 고분자는 LiF-rich SEI를 유도해 리튬 이온의 전도는 원활히 유지하면서 전자는 효과적으로 차단할 수 있다.<sup>17,18</sup> 그리고 sulfonate-zwitterion-ether 등의 극성 작용기는 용매 분자의 불필요한 공동 환원을 억제하여 두껍고 불균일한 유기물 성분의 SEI 형성을 막는다.<sup>1</sup>

### 2.2 고분자 코팅 설계 전략

고분자 코팅의 성능은 기계적 안정성, 이온 전도성, 화학적 안정성의 세 요소를 동시에 확보할 수 있는지에 따라 결정된다. 대표적으로 PEO, PVDF-HFP, PAN, PI, PDMS와 같은 상용 고분자 매트릭스가 사용되는데, 예를 들어 PEO는 우수한 Li<sup>+</sup> 친화성과 높은 유연성을 지니지만, 상온에서 이온 전도도가 낮다는 단점이 있으며, PVDF-HFP는 화학적 안정성이 뛰어나지만 기계적 유연성이 부족하다.<sup>17,18</sup> 따라서 단일 고분자만으로는 모든 요구 조건을 충족시키기 어렵기 때문에 기능성 작용기 도입, 무기 필러 혼입, 혹은 네트워크 구조 설계와 같은 전략이 필요하다.

첫번째 전략은 기능성 작용기 도입을 통한 설계이다. -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -O-, -N<sup>+</sup>, zwitterion 등의 작용기를 고분자 사슬에 도입하면 Li<sup>+</sup> 이온이 이동하기 용이한 선택적인 수송 경로가 생성된다.<sup>1,19,20</sup> 일반적인 전해질의 경우 음이온이 Li<sup>+</sup> 이온과 같이 이동하여 분극을 유발하지만, 이온 친화적 작용기가 도입된 고분자의 경우에는 Li<sup>+</sup> 이온의 이동을 우선적으로 유도하여 전류 분포를 균일화할 수 있어 코팅층의 장기 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.<sup>1,2</sup>

두번째 전략은 무기-고분자 하이브리드 설계이다. 단일 고분자는 기계적 강도와 전기화학적 안정성을 모두 만족하지 않는 경우가 많다. 이를 보완하기 위해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, LiF, Li<sub>3</sub>N 등 무기 필러를 고분자 매트릭스에 분산시켜 복합화하는 전략 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>7,21-25</sup> 예를 들어 PVDF-LiF 복합 코팅은 LiF의 극성 상호작용을 통해 이온 전도도를 향상시키고, 동시에 분산된 LiF 무기 입자가 기계적 강도를 보강해 덴드라이트 형성을 억제시킬 수 있다.<sup>26</sup> 그리고 Li<sub>3</sub>N같은 고이온전도성

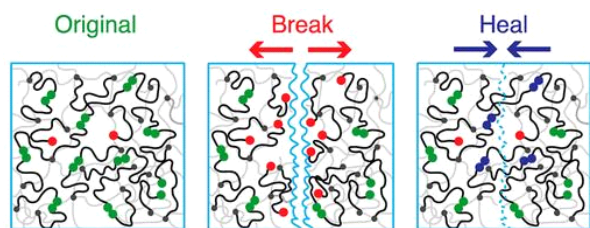


그림 2. 자가치유 기능을 갖는 고분자 네트워크 모식도.<sup>27</sup>

필리는 고분자 내부에  $\text{Li}^+$  전달 경로를 새롭게 구축해 전자 전달을 촉진하고 그 결과 임계 전류 밀도를 크게 끌어올릴 수 있다.<sup>1,26</sup>

세번째 전략은 자가치유 네트워크 설계이다. 최근에는 고분자 사슬에 가역적인 결합을 도입하여 충·방전 중 계면에서 발생하는 균열을 스스로 치유하는 연구가 주목받고 있다 (그림 2).<sup>27,28</sup> 대표적으로 수소결합, 이온결합, 보로닉 에스터 결합(boronic ester bonding) 등의 비공유 결합은 외부 응력에 의해 일시적으로 끊어졌다가 다시 재결합할 수 있다. 따라서 충·방전 과정에서 전극 표면이 팽창·수축하면서 코팅층에 미세 균열이 발생해도 이와 같은 고분자 네트워크는 빠르게 원래 구조를 회복할 수 있다. 예를 들어, 폴리우레아(polyurea) 기반 고분자는 다중 수소결합을 통해 균열 치유와  $\text{Li}$  전착의 균일화를 동시에 달성하였다. 또한  $\text{Li}^+$ -카복실기( $-\text{COOH}$ ) 이온결합을 이용한  $\text{Li}$ -PAA는  $\text{Li}^+$ 가 네트워크 교차결합점 역할을 수행해 안정성과 기계적 강도를 향상시켰다.<sup>29,30</sup> 한편, 보론-에스터 결합을 도입한 고분자는 외부 응력을 흡수·분산시켜 장기 사이클링 중에도 코팅층 파손을 억제하는 효과가 확인되었다.

## 2.3 고분자 코팅-전해질 상호작용 및 응용

고분자 코팅의 성능은 전해질과 밀접하게 연관되어 있다. 대부분의 고분자층은 전해질 용매에 노출되면 분자가 부분적으로 흡수되어 부피가 늘어나거나 연화되는 팽윤(swelling) 현상이 일어나게 된다. 이로 인해 리튬 이온이 이동할 수 있는 경로가 더 많아지게 되어 이온 전도도는 높아질 수 있으나 팽윤이 과하면 음이온 역시 쉽게 확산되기 때문에  $\text{Li}^+$  이온이 전체 전류 전달에 차지하는 비율( $\text{Li}^+$  transference number)이 달라진다. 즉, 적절한 수준의 팽윤은  $\text{Li}^+$  이동을 촉진하지만, 지나친 팽윤은 음이온의 전도성을 높여 전자 전달의 선택성이 낮아질 수 있다.

그래서 동일한 고분자라도 어떤 전해질과 조합되는가에 따라 효과가 크게 달라지며, 코팅-전해질 상호 작용을 고려한 설계가 필수적이다.

에테르(ether)계 전해질은 환원 안정성이 낮아 장기 구동이 어렵지만 고분자 코팅을 통해 얇고 조밀한 안정적인 SEI가 형성되어 높은 쿨롱 효율을 유지할 수 있다. PEO 기반 고분자

코팅과  $\text{LiNO}_3$  등의 전해질 첨가제를 병용할 경우 전해질 분해가 억제되고 계면 안정성이 크게 향상되어 장기간 안정적인 사이클링이 가능하다.<sup>31,32</sup>

카보네이트(carbonate)계 전해질은 높은 산화 안정성 때문에 고전압 NMC 전극과 잘 호환되어 상용성이 높지만, 리튬 금속 음극과 직접 맞닿을 경우 심각한 부반응이 발생해 수십 사이클 내에 급격한 용량 저하를 보인다.<sup>33</sup> 이러한 한계를 극복하기 위해 카보네이트 전해질에 PVDF-HFP 코팅을 적용하여 코팅층이  $\text{LiF}$ -rich SEI형성을 유도하며 계면 안정성을 확보한 연구가 보고되었다.<sup>2,33</sup>

최근에는 고농도 전해질이나 불소화 에테르 전해질과 고분자 코팅을 병용하는 전략이 활발히 연구되고 있는데, 전해질 자체의 화학적 안정성과 고분자 층의 계면 보호 효과가 시너지를 이루어 장수명 구동이 가능하다는 결과가 보고되었다.<sup>1,34</sup> 고농도 전해질은  $\text{Li}^+$ -용매화 구조가 안정화되어 산화 안정성이 높고, 불소화 에테르 전해질은 강한 C-F 결합 때문에 산화·환원 모두에서 높은 내구성을 지닌다. 여기에 고분자 코팅층을 적용하면 전해질의 고유한 안정성과 코팅의 계면 보호가 시너지 효과를 내어 장기 안정성이 확보된다.

## 3. 결론

리튬메탈 전지는 기존 리튬이온 전지를 대체할 수 있는 차세대 고에너지 저장 기술로 주목받지만, 덴드라이트 성장과 불안정한 SEI 형성 등으로 상용화에는 한계가 있다. 본 특집에서는 고분자 코팅의 세 가지 보호 메커니즘과 다양한 분자 설계 전략, 그리고 전해질과의 상호작용을 중심으로 최신 연구 동향을 살펴보았다. 이를 통해 고분자 코팅이 리튬메탈 전극의 계면 안정화를 위한 효과적인 접근법임을 확인하였다.

그러나 고분자 코팅의 실제 적용을 위해서는 여전히 두께 제어, 장기 안정성, 대면적 제조 등의 과제가 남아 있다. 향후 다기능성 고분자 설계와 무기-고분자 복합화, 그리고 공정 단순화를 통한 확장 가능성이 확보된다면, 고분자 코팅은 리튬메탈 전지의 실용화를 앞당길 핵심 계면 안정화 기술로 자리매김할 것이다.

## 참고문헌

1. Z. Huang, H. Lyu, L. C. Greenburg, Y. Cui, and Z. Bao, *Nat. Energy*, **10**, 811 (2025).
2. H. Wu, Y. Cao, H. Su, and C. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 1361 (2018).
3. M. D. Tikekar, S. Choudhury, Z. Tu, and L. A. Archer, *Nat. Energy*, **1**, 16114 (2016).
4. J. Liu, Z. Bao, Y. Cui, E. J. Dufek, J. B. Goodenough, P. Khalifah,

- Q. Li, B. Y. Liaw, P. Liu, A. Manthiram, Y. S. Meng, V. R. Subramanian, M. F. Toney, V. V. Viswanathan, M. S. Whittingham, J. Xiao, W. Xu, J. Yang, X. Yang, and J. Zhang, *Nat. Energy*, **4**, 180 (2019).
5. J. Xiang, L. Yang, L. Yuan, K. Yuan, Y. Zhang, Y. Huang, J. Lin, F. Pan, and Y. Huang, *Joule*, **3**, 2334 (2019).
6. Y. Yang, J. Xiong, S. Lai, R. Zhou, M. Zhao, H. Geng, Y. Zhang, Y. Fang, C. Li, and J. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 6118 (2019).
7. R. Xu, X.-B. Cheng, C. Yan, X.-Q. Zhang, Y. Xiao, C.-Z. Zhao, J.-Q. Huang, and Q. Zhang, *Matter*, **1**, 317 (2019).
8. L. Chen, J. G. Connell, A. Nie, Z. Huang, K. R. Zavadil, K. C. Klavetter, Y. Yuan, S. Sharifi-Asl, R. Shahbazian-Yassar, J. A. Libera, and A. U. Mane, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 12297 (2017).
9. L. Chen, Z. Huang, R. Shahbazian-Yassar, J. A. Libera, K. C. Klavetter, K. R. Zavadil, and J. W. Elam, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 7043 (2018).
10. G. Zheng, C. Wang, A. Pei, J. Lopez, F. Shi, Z. Chen, A. D. Sendek, H.-W. Lee, Z. Lu, H. Schneider, M. M. Safont-Sempere, S. Chu, Z. Bao, and Y. Cui, *ACS Energy Lett.*, **1**, 1247 (2016).
11. P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, and M. Z. Bazant, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3221 (2016).
12. F. Ding, J. Li, F. R. Brushett, and M. Z. Bazant, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4450 (2013).
13. B. Zhu, Y. Jin, X. Hu, Q. Zheng, S. Zhang, Q. Wang, and J. Zhu, *Adv. Mater.*, **29**, 1603755 (2017).
14. G. Wang, C. Chen, Y. Chen, X. Kang, C. Yang, F. Wang, Y. Liu, and X. Xiong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 2055 (2020).
15. Y. Gao, Y. Zhao, Y.-C. Li, Q. Huang, T. E. Mallouk, and D. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 15288 (2017).
16. Y. Zhao, D. Wang, Y. Gao, T. Chen, Q. Huang, and D. Wang, *Nano Energy*, **64**, 103893 (2019).
17. Q. Guo, Y. Yu, S. Xia, C. Shen, D. Hu, W. Deng, D. Dong, X. Zhou, G. Z. Chen, and Z. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 46043 (2022).
18. S. Guo, N. Piao, L. Wang, H. Xu, G. Tian, J. Li, and X. He, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 7191 (2020).
19. S. Stalin, P. Chen, G. Li, Y. Deng, Z. Rouse, Y. Cheng, Z. Zhang, P. Biswal, S. Jin, S. P. Baker, B. Yang, and L. A. Archer, *Matter*, **4**, 3753 (2021).
20. Z. Tu, S. Choudhury, M. J. Zachman, S. Wei, K. Zhang, L. F. Kourkoutis, and L. A. Archer, *Joule*, **1**, 394 (2017).
21. C. Fu and C. Battaglia, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 41620 (2020).
22. J. Amici, C. A. Calderón, D. Versaci, G. Luque, D. Barraco, E. Leiva, C. Francia, and S. Bodoardo, *Electrochim. Acta*, **404**, 139772 (2022).
23. E. K. Jang, J. Ahn, S. Yoon, and K. Y. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1905078 (2019).
24. C. Fu, V. Venturi, J. Kim, Z. Ahmad, A. W. Ells, V. Viswanathan, and B. A. Helms, *Nat. Mater.*, **19**, 758 (2020).
25. Y. Gao, Z. Yan, J. L. Gray, X. He, D. Wang, T. Chen, Q. Huang, Y. C. Li, H. Wang, S. H. Kim, T. E. Mallouk, and D. Wang, *Nat. Mater.*, **18**, 384 (2019).
26. H.-J. Liu, J. Qu, Y. Chang, C.-Y. Yang, X.-Z. Zhai, Z.-Z. Yu, and X. Li, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 519 (2023).
27. E. B. Stukalin, L.-H. Cai, N. A. Kumar, L. Leibler, and M. Rubinstein, *Macromolecules*, **46**, 7525 (2013).
28. F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, and J.-G. Zhand, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4450 (2013).
29. L. You, L. Deng, Z. Zhang, J. Li, X. Liao, R. Yang, X. Ke, and R. Xiao, *J. Colloid Interface Sci.*, **690**, 137349 (2025).
30. N.-W. Li, Y. Shi, Y.-X. Yin, X.-X. Zeng, J.-Y. Li, C.-J. Li, L.-J. Wan, R. Wen, and Y.-G. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 1505 (2018).
31. J.-M. Kim, M. H. Engelhard, B. Lu, Y. Xu, S. Tan, B. E. Matthews, S. Tripathi, X. Cao, C. Niu, E. Hu, S.-M. Bak, C. Wang, Y. S. Meng, J.-G. Zhang, and W. Xu, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2207172 (2022).
32. L. Li, Y. Deng, H. Duan, Y. Qian, and G. Chen, *J. Energy Chem.*, **65**, 319 (2022).
33. H.-J. Liu, J. Qu, Y. Chang, C.-Y. Yang, X.-Z. Zhai, Z.-Z. Yu, and X. Li, *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 519 (2023).
34. X. Ren, S. Chen, H. Lee, D. Mei, M. H. Engelhard, S. D. Burton, W. Zhao, J. Zheng, Q. Li, M. S. Ding, M. Schroeder, J. Alvarado, K. Xu, Y. S. Meng, J. Liu, J.-G. Zhang, and W. Xu, *Chem*, **4**, 1877 (2018).