

차세대 이차전지의 저온 구동 특성 향상을 위한 고분자 전해질의 발전 및 연구 동향

Recent Advances on Polymer Electrolytes for Next-generation Batteries Operating at Low Temperatures

김찬우 · 이우진 · 이승훈 | Chanwoo Kim · Woojin Lee · Michael J. Lee

Department of Mechanical Engineering, Kyung Hee University
1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 17104, Korea
E-mail: michael.lee@khu.ac.kr

1. 서론

리튬이온전지(lithium-ion battery, LIB)는 현대 사회를 전동화하고 지속가능한 미래로 견인하는 핵심 기술로 자리매김하고 있으며, 스마트폰과 전기자동차의 급속한 보급에 힘입어 관련 기술에 대한 관심과 투자가 폭발적으로 증가하였다.¹⁻³ 그에 따라 산업계와 학계 전반에서는 보다 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있는 차세대 고성능 이차전지 기술을 확보하기 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.⁴⁻⁶ 또한 웨어러블 전자기기와 생체의료기기 등 새로운 응용 분야가 등장함에 따라 배터리에 요구되는 특성 역시 다양해지고 있으며, 높은 유연성이나 자가치유(self-healing) 능력 등의 부가 기능을 갖춘 소재에 대한 연구도 확산되고 있다.⁷⁻⁹

이처럼 이차전지 활용 영역이 확대됨에 따라, 극한의 환경에서도 안정적으로 작동할 수 있는 배터리에 대한 수요가 제기되고 있다.¹⁰⁻¹² 예를 들어 우주항공 분야에서는 -40 °C에서 80 °C에 이르는 넓은 온도 범위에서도 에너지 저장장치가 정상적으로 구동되어야 하므로, 저온에서의 안정적인 작동과 고온에서의 안전성 확보 등 넓은 온도 영역에 걸친 성능 향상이 필수적이다.¹³⁻¹⁵ 그러나 현재 상용화된 LIB 기술에는 이러한 요구 조건을 만족시키기 위해 해결해야 할 여러 과제가 존재한다. 특히 저온 환경에서는 액체 전해질 내 리튬 이온(Li⁺)의 용해도가 감소하면서 이온 전도도가 급격히 저하되고, 전기화학적 반응 속도도 느려져 출력 감소와 용량 저하가 발생한다. 더불어 리튬 금속의 덴드라이트(dendrite) 형성이 촉진되어 내부 단락 등 심각한 안정성 문제를 야기할 수 있다.^{14,16}

이와 더불어, 차세대 이차전지 개발의 또 다른 핵심 목표는 리튬 금속을 음극으로 도입하여 에너지 밀도를

Author



김찬우

2025
2025-현재

경희대학교 신소재공학과 (학사)
경희대학교 기계공학과
(석사과정)



이우진

2025
2025-현재

경희대학교 기계공학과(학사)
경희대학교 기계공학과
(석박사통합과정)



이승훈

2017
2022
2022-2023
2023-현재

The George W. Woodruff School of Mechanical Engineering,
Georgia Institute of Technology (학사)
The George W. Woodruff School of Mechanical Engineering,
Georgia Institute of Technology (박사)
The George W. Woodruff School of Mechanical Engineering,
Georgia Institute of Technology (Post-Doc.)
경희대학교 기계공학과 조교수

획기적으로 높이는 것이다. 리튬 금속은 질량 당 ~3,860 mAh에 이르는 높은 이론용량을 제공하는 음극 소재로 주목받고 있으며, 한국 산업통상자원부와 미국 에너지부(U.S. Department of Energy)를 비롯한 각국 기관들도 리튬 금속 이차전지의 실용화 목표를 잇따라 제시하고 있다.^{17,18} 이러한 흐름에 따라 리튬 금속과 높은 화학적 안정성을 보이는 고체 전해질(solid-state electrolyte, SSE)의 개발이 배터리 분야의 핵심 연구주제로 부상하였다.¹⁹⁻²¹ 전고체 전해질은 구성 물질에 따라 산화물(oxide), 황화물(sulfide), 수소화물(hydride), 할라이드(halide), 고분자계(polymer) 등으로 구분되며 이미 CATL, 삼성SDI, 토요타 등을 비롯한 주요 기업들이 전고체 전지 상용화를 적극 추진 중이다.^{22,23} 황화물계 전해질의 경우 상온 및 저온에서 액체 전해질에 필적하는 높은 이온 전도도를 보이지만, 리튬 금속 음극 및 양극과의 계면 안정성이 낮아 고에너지밀도 셀에 적용하는 데 한계가 있다는 점이 지적된다.²⁴⁻²⁶ 이에 반해 고분자계 고체전해질은 가공성이 우수하고 리튬 금속 및 다양한 양극재와의 계면 적합성이 뛰어나 차세대 전지용 전해질로서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{27,28}

그럼에도 불구하고, 기존 액체 전해질과 마찬가지로 고분자 전해질 역시 저온 작동에서 여러 제약을 보인다. 대표적인 고분자 전해질인 poly(ethylene oxide)(PEO)의 경우, 실온(25 °C)은 물론 그 이하의 저온 환경에서 고분자 사슬의 운동성이 저하되어 이온 전도도가 크게 떨어지고, 결정화도가 증가함에 따라 전극-전해질 계면 안정성도 악화되는 문제가 있다.²⁹⁻³¹ 그 결과 고분자 고체전해질은 60 °C 이상의 고온에서는 비교적 양호한 성능을 보이지만 상온 및 저온에서는 실용화에 부족한 수준의 이온 전도도만을 나타내는 한계가 존재한다.³² 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에는 저온에서도 Li^+ 과의 높은 배위(Li-O coordination)를 유지할 수 있는 고분자 매트릭스를 탐색하거나 소량의 액체 전해질을 함침시킨 준고체 고분자 전해질(quasi-solid polymer electrolyte, QSPE)을 개발하여 이온 전도도를 향상시키려는 노력들이 보고되고 있다.³³⁻³⁵ 예를 들어, 고유전율을 가지는 플라스틱 결정

(plastic crystal)인 succinonitrile(SN)을 가소제(plasticizer)로 활용하거나 세라믹 충전재(filler)를 첨가하는 등의 접근법을 통해 저온 환경에서의 Li^+ 이동성을 개선하고자 하는 연구들이 대표적이다.³⁶⁻³⁸

이에 본 특집에서는 저온 환경에서 리튬 이차전지가 직면하는 성능 저하 및 열화 메커니즘을 체계적으로 정리하고, 이를 극복하기 위해 개발된 고분자계 고체전해질 및 QSPE의 설계 전략과 연구 동향을 폭넓게 검토한다. 선행 연구들을 통해 밝혀진 저온 구동 특성 개선 원리를 상세히 논의하는 한편, 실제 전지 수준에서 보고된 전기화학적 성능 향상 사례를 정리함으로써 고분자 고체전해질 기반 차세대 이차전지의 저온 작동 한계를 극복하기 위한 향후 연구 방향을 모색하고자 한다. 이러한 관점에서 본 논문은 저온 구동에 초점을 맞춘 고분자 고체전해질 설계 전략을 종합적으로 정리함으로써, 관련 분야 연구자들에게 유용한 지침과 통찰을 제공할 것으로 기대된다.

2. 본론

2.1 고분자 전해질 개론

2.1.1 개요

고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)은 크게 고분자 매트릭스(polymer matrix)와 리튬의 공급원 역할을 하는 리튬염(lithium salt)으로 구성된다. 고분자 매트릭스의 유전상수가 충분하다면 리튬염은 Li^+ 과 음이온으로 해리되며, 그 중 Li^+ 은 고분자 매트릭스의 사슬과 배위결합을 이룬다.²¹ 한편, 고분자 매트릭스의 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)보다 높은 온도에서는 고분자 사슬의 물리적 유동이 일어난다. 이때 Li^+ 과 고분자 사슬 간의 결합력이 존재하므로, Li^+ 이 이동할 자유 공간이 주어질 경우 사슬의 운동이 Li^+ 의 이동을 발생시키게 된다(그림 1a). 즉, 고분자 사슬의 분절 운동과 사슬 내 분극(polarization) 구조는 홉핑(hopping)을 통한 이온 전도를 발생시키는 중요한 요인으로 작용한다. 이러한 원리는 고분자 매트릭스-리튬

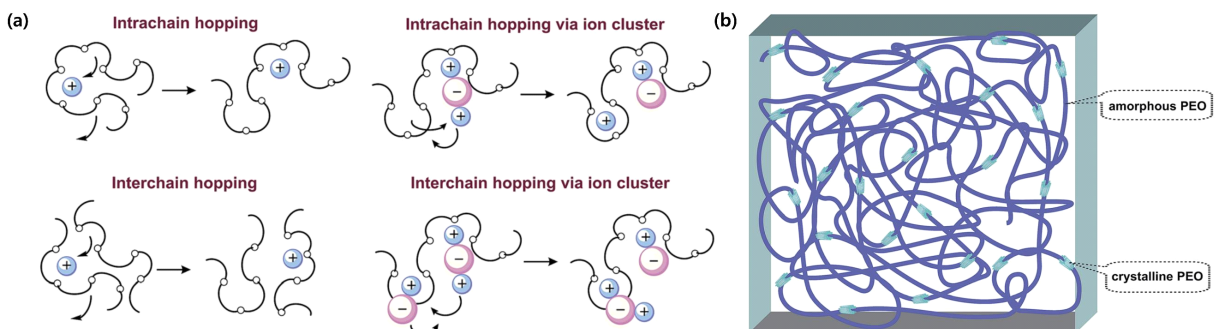


그림 1. (a) 고분자 전해질 내의 이온 홉핑 메커니즘.²⁹ (b) PEO 고분자 전해질 내부의 결정질(crystalline) 영역과 비정질(amorphous) 영역.²⁹

염 구조의 SPE에서 가장 지배적인 메커니즘이다.²⁹

그러나 T_g 이상의 온도 환경에서도 일정 수준의 이온 전도도(ionic conductivity)에 도달하기 위한 온도는 실온과 다소 동떨어져 있다. 한 예로, 낮은 T_g 리튬염을 효과적으로 녹일 수 있는 높은 유전상수 등의 성질로 고체전해질 소재에 적합한 PEO 매트릭스가 있다.

PEO의 T_g 범위는 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이지만, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiTFSI) 리튬염을 도입한 SPE는 25°C 의 실온 환경에서 약 10^{-6} S cm^{-1} 수준의 낮은 이온 전도도를 보인다.³⁹⁻⁴² 이에 대해 리튬의 이동은 비정질 영역에서 이루어지는 반면, 상온에서는 결정질 영역의 비율이 상승하여 이온 전도가 저하된다는 해석이 있다(그림 1b).⁴³ 여기서 결정성 증가의 원인으로는 온도 환경이나 매트릭스-리튬 염의 상호작용 등 다양한 원인이 있다. 즉, PEO의 이온 전도도는 고분자 매트릭스와 리튬 염의 각 소재적 특징, 염의 농도나 온도환경 등 여러 요소의 상호작용으로 결정되는 것이다.^{29,44-47}

뿐만 아니라, 저온 환경에서는 이온 전도도의 저하와 더불어 기계적 강도 및 전기화학적 안정성이 급격히 낮아지는 현상이 관찰된다. 이는 PEO를 포함하여 polyacrylonitrile(PAN), polyvinylidene fluoride(PVDF), polymethyl methacrylate (PMMA) 등의 많은 고분자 전해질 소재에서도 동일한 문제이기 때문에, 전반적인 고체 고분자 전해질 소재의 온도 환경에 따른 성능 저하에 대한 극복 방안이 요구되어온 실정이다.^{48,49}

2.1.2 고분자 전해질의 저온 구동 문제

고분자 전해질을 이용한 리튬 금속 전지의 안정적인 작동을 위해서는 이온 전도도, 기계적 물성, 전기화학적 안정성, 그리고 전극-전해질 계면에서의 호환성 등 다양한 특성이 복합적으로 고려되어야 한다.²⁷ 그러나 저온 환경에서는 고분자 사슬의 유동성이 감소하고 결정질 영역이 증가함에 따라, 이온 전도도는 물론 계면 안정성 또한 현저히 저하되는 문제가 발생한다.⁵⁰

이온 전도도(σ)는 전해질 성능을 좌우하는 핵심 지표로, 효율적인 전지 구동을 위해서는 빠른 이온 수송이 필수적이다. 고체 전해질의 이온 전도도와 온도 의존성은 일반적으로 아레니우스 관계식 또는 Vogel-Tammann-Fulcher(VTF) 모델을 따른다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

아레니우스 식(식 (1))에서 σ_0 는 지수 항의 계수, E_a 는 활성화 에너지, k_B 는 볼츠만 상수를 의미한다. 이 식에 따르면 온도가 낮아질수록 Li^+ 이동 속도는 지수적으로 감소하며, 이는 전기화학 반응에서의 에너지 장벽을 높이고 심한 전극

분극을 유발한다. 따라서 저온 환경에서도 작동 가능한 고체 고분자 기반 전지를 구현하기 위해서는 전해질-전극 계면에서의 이온 전송 속도를 향상시키는 전략이 중요하다.

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp\left[-\frac{E_a}{(T - T_0)}\right] \quad (2)$$

식 (2)는 VTF 모델을 나타내며, σ_0 , E_a , T 는 아레니우스 식의 의미와 동일하다. 여기서 T_0 는 평형 유리전이온도(equilibrium glass transition temperature)로 T_g 와 유사한 값이다. VTF 모델은 고분자 전해질에서 T_g 가 낮을수록 이온 전도도가 증가함을 설명한다. PEO는 비교적 낮은 T_g 를 가지지만, 저온에서는 여전히 높은 결정성, 제한적인 사슬 분절 운동, 낮은 Li^+ 이동 속도와 이온 전도도 등 구조적·동역학적 한계를 보인다. 이러한 특성은 저온 구동 시 균일한 리튬 석출을 방해하고 리튬 덴드라이트 성장을 촉진하며, 고체 전해질 계면의 구조 변화를 초래해 계면 적합성에 부정적인 영향을 줄 수 있다.⁵⁰

이에 따라 고분자의 유동성을 증가시키거나 결정성을 억제하여, 저온 환경에서의 이온 전도도 감소 문제를 해결하고 전극 계면의 안정성을 향상시키기 위한 물질 설계 전략이 제안되어 왔다. 최근에는, 무기물 충전제 및 고분자 소재 탐색, 고분자 사슬 구조의 개질, 가소제 또는 기능성 작용기 도입, 계면 친화성 향상 등의 방법을 통해 저온에서의 전해질 성능을 효과적으로 향상시키는 연구들이 활발히 진행 중이다.^{49,51,52}

이러한 연구 흐름에 따라, 본 특집에서는 저온 환경에서도 안정적인 구동이 가능한 고분자 전해질 설계 사례들을 중심으로, 그들의 구조적 특징과 이온 전도 메커니즘, 각 소재를 활용한 전지의 전기화학적 성능을 종합적으로 고찰하고자 한다.

2.2 SPE의 저온 구동 향상 사례

2.2.1 고분자 사슬 구조의 개질

PEO, PAN, PMMA, PVDF와 같은 범용 고분자 매트릭스들은 고유의 높은 결정성(crystallinity)과 T_g 로 인해 저온 환경에서 이온 이동이 제한된다는 근본적인 한계를 가진다.

이에 따라, 최근에는 고분자 매트릭스의 구조적 유연성과 이온 전달 특성을 개선하기 위한 새로운 고분자 시스템의 설계가 활발히 진행되고 있다. 예를 들어, 액체 전해질계에서 자주 사용되었던 vinyl carbonate(VC) 및 1,3-dioxolane(DOL)을 단량체로 하여 중합한 고분자 전해질이 보고되었으며, 이들은 상온에서 각각 $2.23 \times 10^{-5}\text{ S cm}^{-1}$ 및 $3.0 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ 수준의 이온 전도도를 달성하였다.^{53,54} 이러한 접근은 기존 고분자에서 기대하기 어려웠던 유연한 사슬 운동성을 구현함으로써, 저온 환경에서의 Li^+ 이동을 용이하게 한다.

또한, 낮은 T_g 값으로 인해 극저온($-73\text{ }^{\circ}\text{C}$)에서도 우수한

유연성을 유지할 수 있는 고분자인 폴리실록세인(polysiloxane) 계열 물질을 기반으로 한 고분자 매트릭스 개발도 활발히 이루어지고 있다. 구체적으로는, tris-2-methoxyethoxy silane 또는 cyclic [(allyloxy)methyl]ethylene ester carbonic acid와 같은 구조를 이용하여 polydimethylsiloxane(PDMS)의 측쇄를 개질하거나, PEO와 PDMS를 가교제로 연결함으로써 이온전도 특성을 향상시키는 다양한 고분자 설계 전략이 보고되었다.⁵⁵⁻⁵⁷ 특히, 일부 고분자 매트릭스는 0 °C 이하의 저온에서도 10^{-4} S cm⁻¹ 이상의 이온 전도도를 유지하며 전지의 안정적인 구동이 가능하였다.

2.2.1.1 블록 공중합체 기반 고분자 매트릭스

무용매(solvent-free) 방식을 활용한 SPE의 저온구동 향상 사례로, Huang 등(2023)이 보고한 poly(ethylene oxide)-block-polyamide(PEO-b-PA)와 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiFSI) 기반의 고분자 전해질이 있다.⁵⁸ 이 고분자 소재를

전해질로 활용한 Li||LiFePO₄(LFP) 전지 시스템은 -20 °C의 극저온 조건에서도 0.2C의 충방전 속도로 1,200 사이클을 안정적으로 구동하였다(그림 2a).

PEO-b-PA 블록 공중합체 고분자 매트릭스는 -52.4 °C의 낮은 T_g , 그리고 polyamide(PA) 사슬의 -NH기와 FSI⁻ 음이온 간의 상호작용을 통한 0.57의 높은 Li⁺ 전달률(Li⁺ transference number, t_{Li^+})을 가진다. 나아가 충방전 시험 결과, 전지 내에서 PEO-b-PA는 음극 계면에서의 부반응을 효과적으로 억제하여 리튬 덴드라이트의 성장을 저해하고 장기적인 사이클 수명 향상에 기여하였다.

한편, 6:1의 ethylene oxide(EO):Li 비율을 가진 LiFSI 리튬염은 시스템 내에서 가소제 역할을 수행하여 고분자의 결정성을 효과적으로 감소시켰으며, 비정질화에 따른 녹는점의 소실이 결과적으로 이온 이동성을 향상시키는 데 기여하였다. 그러나 리튬염과 고분자 간의 강한 이온-쌍 상호작용으로 인해 T_g 가 일시적으로 -14.8 °C까지 증가하였는데, SN을

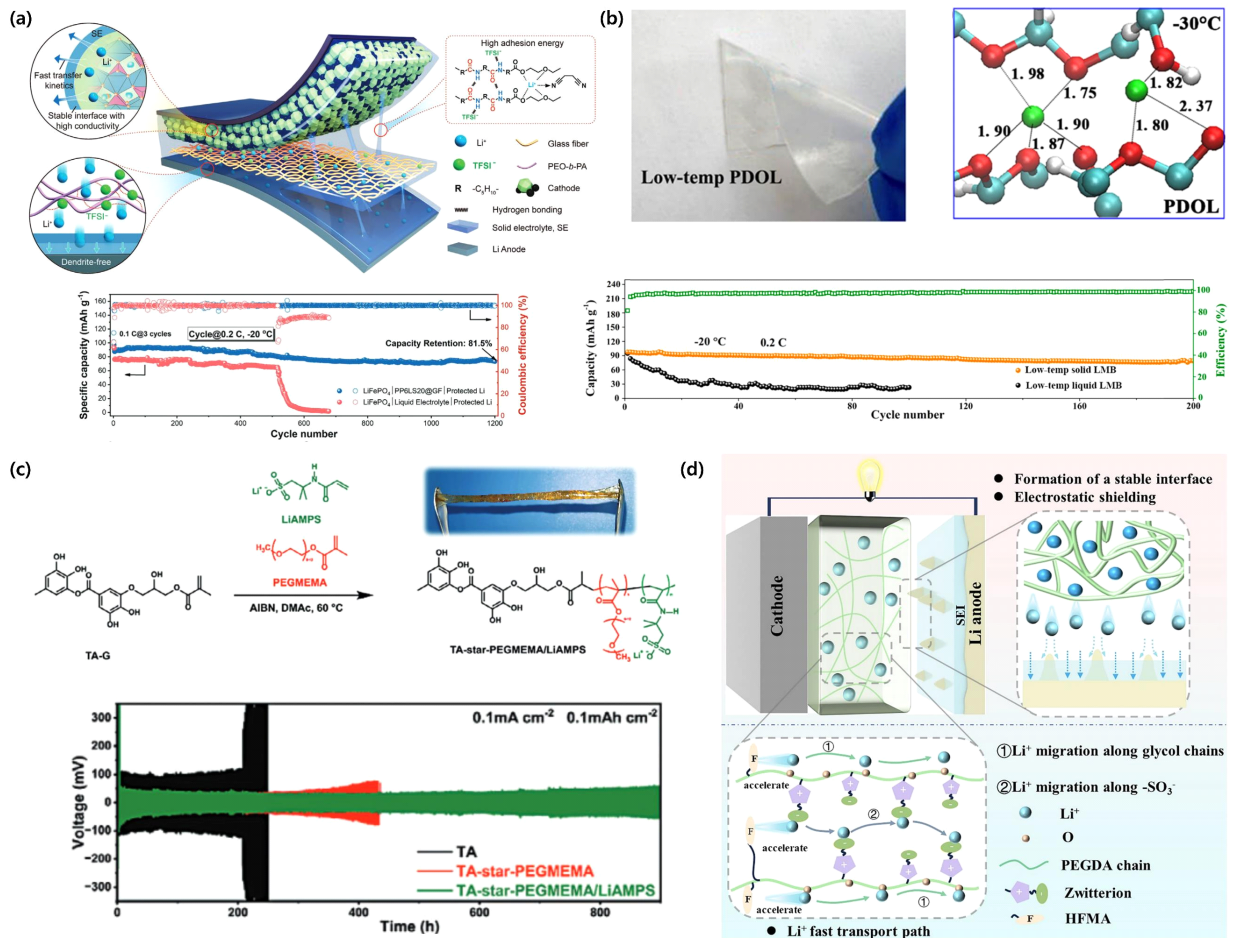


그림 2. (a) PEO-b-PA/LiFSI/SN 고분자 전해질과 유리 섬유(GF)를 적용한 전고체 리튬 금속 전지의 모식도 및 Li||LFP 전지 시스템에서의 사이클 성능.⁵⁸ (b) 저온 PDOL의 광학 이미지와 PDOL에서 Li⁺(초록색)과 O 원자(빨간색)의 국소 배위 및 -20 °C, 0.2 C 조건에서의 Li||LFP 전지의 장기 사이클 성능.⁵⁹ (c) TA-star-PEGMEMA/LIAMPS의 광학 이미지와 합성 과정 모식도 및 상온에서 서로 다른 전해질을 적용한 리튬 대칭 셀의 정전류 사이클 성능(0.1 mA cm⁻², 0.1 mAh cm⁻²).⁶⁰ (d) PZl-F에서의 이온 수송 메커니즘 개략도. HFMA는 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate를 의미한다.⁶¹

20 wt% 첨가함으로써 T_g 를 다시 -56.7°C 까지 낮추어 저온 환경에서의 고이온전도 특성을 확보할 수 있었다.

2.2.1.2 PDOL 기반 고분자 매트릭스

액체 전해질의 유기 용매 중 하나인 DOL의 개환 중합(ring-opening polymerization)을 통해 제조된 poly(1,3-dioxolane) (PDOL) 기반 고분자 매트릭스(그림 2b)는 저온 환경에서 우수한 이온전도 특성을 나타낸다.⁵⁹ PDOL은 주쇄 내에 $[-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-]$ 의 반복 단위를 가지며, 분자 동역학(molecular dynamics, MD) 시뮬레이션 을 통한 측정 결과 PDOL 내 Li^+ 의 배위수는 실온에서 3.80, -30°C 의 극저온 환경에서 3.76이다(그림 2b). 이러한 높은 배위수는 PDOL 주쇄 내부의 많은 산소 원자 분포에 기인하며, 온도 변화에 따른 0.04만큼의 작은 배위수 감소는 저온 환경에서도 Li^+ 와 안정적인 상호작용을 유지할 수 있게 한다.

해당 소재를 도입한 $\text{Li}||\text{LFP}$ 전지는 충방전 시험에서 -20°C 에서 0.2C 속도로 200 사이클 후에도 약 85%의 용량 유지율을 보였다(그림 2b). 한편 비교군으로 사용한 액체 전해질 기반 셀의 충방전 시험 결과, 비교적 큰 초기 용량 감소와 100 사이클 이내에서 셀 성능의 급격한 저하가 관찰되었다. 이러한 결과는 PDOL이 극한 저온 환경에서도 우수한 사이클 안정성과 이온 전도 특성을 유지할 수 있는 고분자 전해질 후보임을 시사한다.

2.2.1.3 브랜치형 스타 고분자(Branched star polymer) 매트릭스

고분자 사슬 개질을 통하여 저온 구동 성능을 향상시킨 예시로, Zhang 등(2024)은 아가로스(agarose) 기반의 고분자 전해질에 poly(ethylene glycol) (PEG)을 그래프트화(grafting)한 브랜치형 스타 고분자를 제작한 사례가 있다(그림 2c).⁶⁰ 이 시스템에서 고분자 중합에 참여한 lithium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate (LiAMPS)는 고분자 매트릭스 내에 Li^+ 친화성(lithiophilicity)을 형성하며, 해당 작용기는 전극과의 접착력을 증대시키고 리튬 금속 표면에서의 이온 농도 구배(concentration gradient)를 완화시켜 균일한 Li^+ 분산 및 낮은 과전압(overpotential)을 유도한다. 이는 덴드라이트 성장의 억제뿐만 아니라 전극 계면 안정성 확보에도 기여하며, 이는 곧 벌크와 계면 모두에서 Li^+ 의 균일한 분포를 유도하여 리튬 금속 전지의 안정적인 저온 구동을 위한 중요한 요소로 작용한다.

해당 전해질 소재를 도입한 리튬 대칭 셀의 전기화학적 테스트에서는, 고정 용량 0.1 mAh cm^{-2} 및 전류 밀도 0.1 mA cm^{-2} 조건에서 900 시간 이상의 안정적인 리튬의 도금/박리(plating/stripping)(그림 2c)를 통해 해당 고분자 전해질이 가지는 리튬 금속 음극과의 우수한 계면 적합성(interfacial

compatibility)을 입증하였다. 또한, 이 전해질은 0°C 에서도 $1.9 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 유지하였으며, 충방전 사이클 테스트에서는 0.1 C의 충방전율로 200 사이클 이후에도 145 mAh g^{-1} 이상의 방전 용량을 나타내는 등 저온 환경에서도 높은 사이클 안정성과 에너지 밀도 유지력을 확보하였다(그림 2c).

2.2.1.4 양쪽성 이온 구조 기반 고분자 매트릭스

양쪽성 이온(zwitterion) 기반의 고체 고분자 전해질은 높은 이온 전도도와 뛰어난 열역학적 안정성을 동시에 확보할 수 있는 잠재력을 지니고 있다. Yao 등(2024)의 연구 결과, 플루오로알킬(fluoroalkyl) 측쇄가 도입된 다중 양쪽성 이온 액체(polyzwitterion ionic liquid) 기반 고체 전해질(PZI-F)이 개발되었으며(그림 2d), 이를 통해 극저온 환경에서도 우수한 이온 전도 특성 및 리튬 전착 안정성을 확보하였다.⁶¹

고분자 주사슬 내 루이스 산성(Lewis acid) 그룹은 리튬염의 해리도를 높여 Li^+ 이온의 이동을 조절한다. 실험적 분석에 따르면, 양쪽성 이온 말단의 SO_3^- 작용기가 신속한 이온 수송 경로를 구축하며, 플루오로알킬 결사슬은 Li^+ 와 결합 부위 간의 상호작용 친화도를 감소시켜 이온 이동을 촉진한다. 또한 전극-전해질 계면에서 양쪽성 이온에 의한 정전기적 차폐 효과는 ‘팁 효과’를 완화하여 덴드라이트 발생을 억제했다. 이러한 설계는 특히 저온 환경에서 Li^+ 의 균일하고 빠른 전착을 유도하는 데 효과적이었다. 실제로 해당 고분자 전해질은 -30°C 에서도 $1.39 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 유지하였으며, -10°C 에서 수행된 장기 사이클 테스트 결과 800 사이클 이후에도 $105.25 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 방전 용량을 유지하였다.

이러한 결과는 양쪽성 이온 구조와 플루오로알킬 결사슬의 조합이 극저온에서도 안정적이고 효율적인 Li^+ 수송 특성을 발현할 수 있음을 시사한다.

2.2.2 충전재 및 가소제 도입

SPE의 저온 구동 성능 향상을 위한 또 다른 접근법으로 유·무기 나노필러의 표면 개질(surface modification)과 이를 고분자 매트릭스 내에 효과적으로 분산시키는 전략이 있다.^{62,63} 이러한 나노필러는 고분자 사슬의 결정성을 저감시키고, 이온 전도 경로를 다차원적으로 형성하여 저온에서의 Li^+ 이동성을 향상시킨다.

무기 충전재를 활용한 SPE 개발의 경우, 다수의 연구에서 PEO 기반 고분자 매트릭스를 중심으로 복합 고분자 네트워크를 설계하였다. 예를 들어, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 또는 NASICON계 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 무기 충전재로 도입하여 함량에 따른 이온 전도도 및 전해질 특성을 체계적으로 분석한 결과, 해당 SPE는 20°C 에서 0.1 mS cm^{-1} , 30°C 에서 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S}$

표 1. 충전재를 첨가한 SPE의 개질 방법과 이온전도 특성에 대한 요약

고분자 매트릭스	무기 충전재	유기 가소제	온도 (°C)	이온 전도도 ($S\ cm^{-1}$)	Ref.
PEO	LLZO	-	20	1.0×10^{-4}	64
PEO	NASICON	-	30	1.2×10^{-4}	65
PEO	Silica	-	30	0.6×10^{-3}	66
PEO	Al ₂ O ₃	SN	25	2.02×10^{-4}	67
PVDF-HFP	LLZTO	SN	30	6.53×10^{-4}	68

cm^{-1} 의 이온 전도도를 보인 사례가 있다.^{64,65} 반대로 무기물 기반 네트워크에 PEO를 주입하여 복합 고분자 전해질(composite polymer, CPE)을 구성한 사례도 있다. 대표적으로 실리카 에어로겔(Silica Aerogel) 네트워크를 활용한 SPE는 30 °C에서 $0.6 \times 10^{-3} S\ cm^{-1}$ 의 높은 이온 전도도를 보였다.⁶⁶

이와 더불어, 무기물 충전재와 유기물 가소제를 병용하여 유·무기 복합 고분자 네트워크를 형성하는 전략도 주목받고 있다. 예를 들어, PEO 기반 고분자 매트릭스에 Al₂O₃를 무기 충전재로, SN을 유기 가소제로 도입하여 제작한 SPE 필름과, polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene(PVDF-HFP)를 기반으로 Li_{6.4}La₃Zr_{1.4}Ta_{0.6}O₁₂(LLZTO) 무기 충전재와 SN 가소제를 활용하여 제조한 필름이 우수한 성능을 보인 바 있다.^{67,68} 또한 각 SPE의 이온 전도도는 25 °C에서 $2.02 \times 10^{-4} S\ cm^{-1}$, 30 °C에서 $6.53 \times 10^{-4} S\ cm^{-1}$ 에 달하였다.

이와 같이, 기존 고분자 전해질 매트릭스에 유·무기 충전재를 도입한 복합화 전략은 저온 환경에서의 전도도 유지와 전기 구동 성능 향상 측면에서 효과적인 방안이며, 본 절에서는 CPE의 저온 특성 개선 사례들을 심층적으로 고찰하고자 한다.

2.2.2.1 무기 충전재를 도입한 복합 고분자 전해질

Methacryloyloxypropyltrimethoxy-silane(KH570)으로 표면 개질된 SiO₂ 나노필러(KH570-modified SiO₂)를 PEO 기반 고분자 전해질 내에 도입(그림 3a)하면, 고분자 매트릭스의 기계적 물성과 저온에서의 이온 전도를 동시에 향상시킬 수 있다는 연구 결과가 Lv 등(2021)에 의해 보고되었다.⁶⁹ KH570-modified SiO₂는 가교 네트워크의 중심부에 도입되어 고분자 사슬과의 강한 상호작용을 형성하며, 전해질의 구조적 안정성을 향상시키는 동시에 리튬염의 용해도 증진에도 기여했다. 특히, 개질된 SiO₂와 PEO 기반 고분자 매트릭스의 상호작용은 비정질 영역의 증가를 유도하여, 고분자의 유연성 향상과 Li⁺ 전달 통로의 확보에 결정적인 역할을 한다.

KH570 도입에 따라 형성된 Si-O-C 결합 구조는 고전적인 C-O-C 결합 대비 높은 유연성을 제공하여 저온에서의 원활한 이온 전달을 유도한다. 이를 통해 해당 CPE는 0 °C의 저온 환경에서 KH570-modified SiO₂를 포함하지 않은 고분자 전해질 대비 약 5배 향상된 $1.73 \times 10^{-4} S\ cm^{-1}$ 의 이온 전도도를

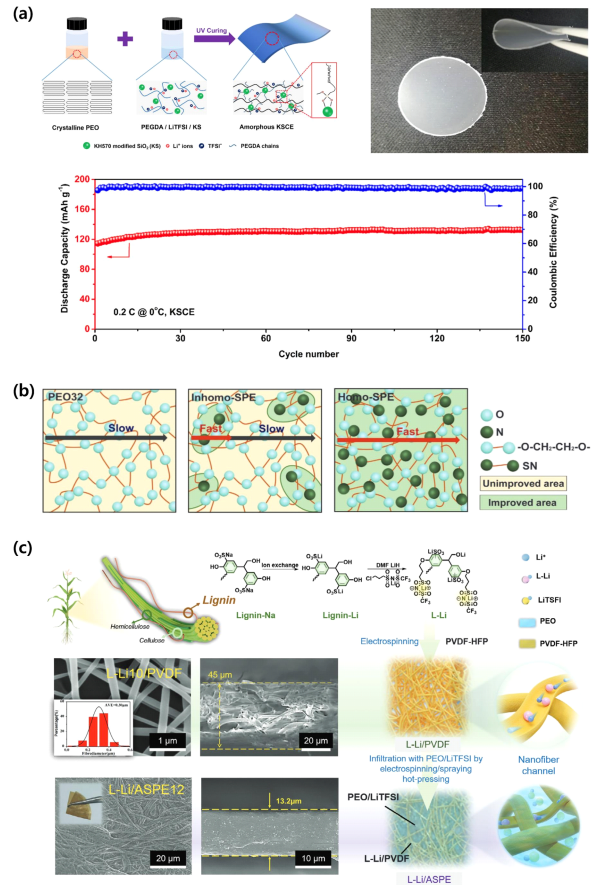


그림 3. (a) KH570-modified SiO₂를 도입한 CPE의 합성 과정 개략도와 광학 이미지 및 KH570-modified SiO₂를 도입한 CPE를 도입한 Li||LFP 전지의 0 °C에서의 사이클 성능.⁶⁹ (b) SN 비율과 균일도에 따른 PEO기반 SPE의 Li⁺ 수송 개략도.⁷⁰ (c) L-Li의 합성 경로, L-Li/PVDF와 L-Li/ASPE의 제조 방법, 그리고 나노섬유 네트워크의 내부 개략도와 L-Li/PVDF 및 L-Li/ASPE의 표면과 단면 SEM 이미지.⁷¹

달성하였다. 이 CPE를 활용한 Li||LFP 전지는 0 °C의 온도 환경에서 0.2 C의 충방전율로 150 사이클 이상 거시적인 성능 저하 없이 128.4 mAh g⁻¹의 안정적인 용량을 유지했다(그림 3a).

2.2.2.2 고체상 유기 가소제의 활용

고체 상태의 유기 화합물인 SN은 가소제로 작용하여 PEO 매트릭스의 저온 환경 이온 전도도 및 기계적 안정성을 동시에 향상시킬 수 있다. SN은 고분자 매트릭스 내에서 흡팽 메커니즘을 통해 Li⁺의 빠른 이동을 유도하며, 동시에 PEO의 결정화를 억제하는 기능을 한다. 이를 통해 저온에서의 비결정성 영역을 확장하고, 이온 이동 경로를 보다 효율적으로 확보할 수 있다(그림 3b).⁶⁹

다만, SN은 고체 유기물 특성상 일정 함량 이상 첨가될 경우 막의 자립성(free-standing property)을 유지하기 어렵다. 이에 SN:EO의 질량비를 변화시켜 자유자립막(free-standing film)을 제조하고 상분리 경향 및 전기화학적 특성을 평가한

결과, SN:EO=1:4의 비율에서 균일한 단상 상이 형성되었으며, 이 조성에서 $0.28 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 우수한 상온 이온 전도도가 측정되었다.⁷⁰

이 소재를 응용한 Li||LFP 전지는 상온(25 °C)에서 750 사이클 후에도 92.3%, 0 °C 저온 조건에서도 180 사이클 후 97.3%의 높은 용량 유지율을 기록하였다. 이와 같은 연구는 고체상 유기 첨가제를 활용한 결정성 제어 및 이온 전달 경로 확장 전략이 저온 구동 환경에서도 안정적이고 효율적인 전해질 성능 구현에 유효함을 시사하며, 향후 다양한 CPE의 설계에 중요한 기반을 제공한다.

2.2.2.3 PEO를 유기물 충전제로 이용한 나노섬유 네트워크 고분자 전해질

친환경적인 바이오매스를 이용하여 SPE의 저온 성능을 향상시킨 사례로, Liu 등(2024)은 리튬 리그노설포네이트(lithium lignosulfonate)와 리튬 트라이플루오로메테인설포닐 이미드(lithium trifluoromethanesulfonyl imide) 작용기($-\text{SO}_2\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$)를 동시에 포함한 리그닌 기반 단일 이온 리튬염(L-Li)을 합성하였다(그림 3c).⁷¹ 해당 연구에서는 L-Li와 PVDF-HFP로 구성된 3차원 단일 이온 나노섬유 이온 브리지 네트워크(nanofiber ionic bridge network)를 매트릭스로 사용하여, PEO/LiTFSI가 충전된 고도로 유연한 CPE를 전기방사 및 정전기 분사, 열압착 공정을 통해 제조하였다. 이렇게 제조된 초박형(13.2 μm)의 전고체 CPE는 양극과 음극 사이의 이온 전달 거리를 단축시켰으며(그림 3c), 리튬 전극과의 긴밀한 접촉을 통해 계면에서 Li^+ 의 균일한 석출을

유도하고, 리튬 덴드라이트의 생성을 억제할 수 있다. 더불어, 나노섬유 이온 브리지 네트워크는 단일 이온 전도체인 L-Li의 균일한 분산을 일으켜 PEO에 잘 분산된 LiTFSI와의 시너지를 통해 효율적인 3차원 Li^+ 이동 경로를 형성한다.

위 소재는 상온에서 $0.13 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도도를 나타냈고, 특히 고전류밀도에서도 우수한 전기화학적 성능을 보였다. L-Li/ASPE가 도입된 Li||LFP 전지는 상온에서 0.2 C의 충방전율로 700 사이클 이상 안정적으로 구동되었으며, 158.5 mAh g^{-1} 의 높은 초기 방전 용량을 보였고, -20 °C 조건에서도 250 사이클 동안 123 mAh g^{-1} 의 우수한 방전 용량을 유지하였다.

2.2.3 상 구조 조정 전략(Phase structure adjustment strategy)에 의한 고분자 전해질의 저온 구동

최근에는 고분자 매트릭스 내의 상 구조(phase structure)를 정밀하게 조절하여, 상분리(phase separation)를 유도하거나 균일한 상 분포를 형성함으로써 이온 전도도와 기계적 물성을 동시에 향상시키는 전략이 주목받고 있다. 이러한 접근은 고분자 전해질에서 이온 전달 경로의 연속성을 확보하고, 동시에 구조적 안정성을 부여하는 효과적인 방법으로 평가된다.

예를 들어, PVDF에 LiTFSI 염을 단순 혼합할 경우, LiTFSI가 불균일하게 분산되어 국소적으로 염이 집중된 영역과 부족한 영역이 공존하게 되며, 이로 인해 연속적인 이온 전도 경로가 형성되지 않는 한계가 존재한다. 이에 대한 대안으로 브리지 폴리머 체인(bridge polymer chain) 개념을 도입하여, 염이 매트릭스 전반에 균일하게 분포하도록 설계하는 방법이 있다

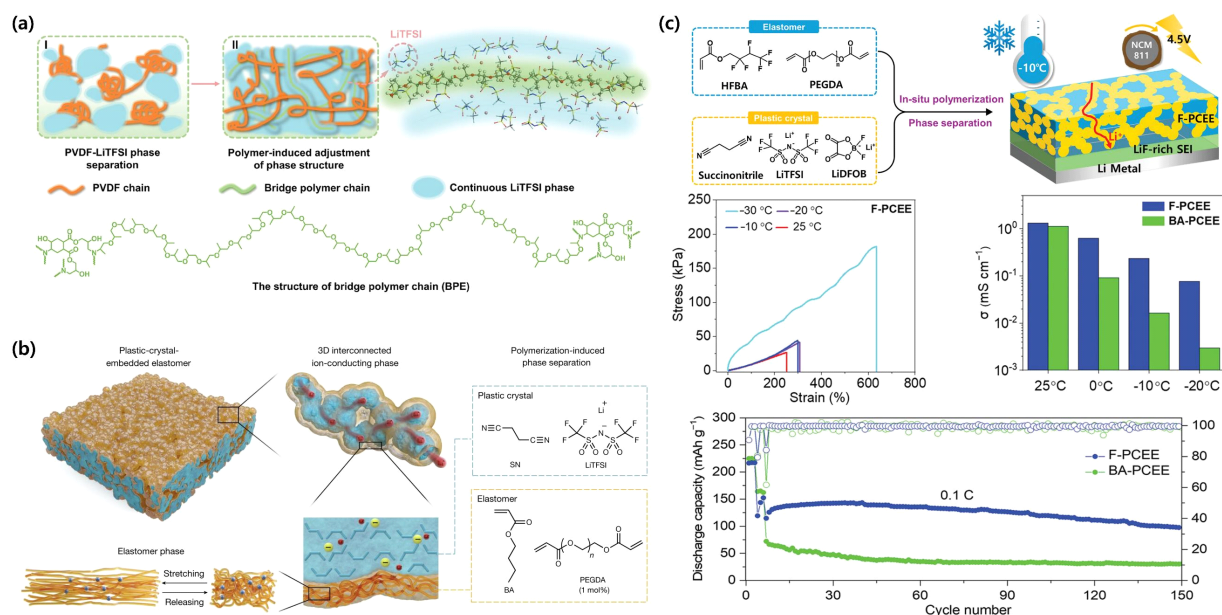


그림 4. (a) 브리지 폴리머 체인(bridge polymer chain)을 도입하여 균일한 염의 분포를 유도한 SPE 모식도.⁷² (b) 상분리를 활용한 플라스틱 크리스탈 기반 엘라스토머 전해질의 모식도.⁷³ (c) 플루오린 기반 acrylate를 도입한 플라스틱 크리스탈 기반 엘라스토머 전해질의 모식도와 응력-변형률 그래프, 온도별 이온 전도도 및 F-PCEE를 도입한 Li||NCM-811 전지의 -10 °C에서 사이클 성능.⁷⁷

(그림 4a). 해당 SPE는 상온에서 $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 이온 전도도를 달성하였다.⁷²

이와 반대로, 상분리 방법은 이온이 전도되는 상과 기계적 물성을 담당하는 상의 의도적인 분리를 활용한다. 대표적으로, butyl acrylate(BA), poly(ethylene glycol) diacrylate(PEGDA), 그리고 SN을 액상 상태에서 균일 혼합한 후, 직접 중합(in-situ polymerization)을 통해 플라스틱 크리스탈 기반 엘라스토머 전해질(plastic-crystal-embedded elastomer electrolyte, PCEE)을 제조한 사례가 있다(그림 4b).⁷³ 이 전해질은 이온 전도성이 우수한 SN 상이 탄성체 매트릭스(BA와 PEGDA로 구성)에 의해 둘러싸인 형태로 상이 분리되어 있으며, 이를 통해 연속적인 이온 전도 네트워크가 형성된다. PCEE는 20 °C에서 $1.1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도와 0.75의 t_{Li^+} 를 나타냈으며, 60 °C에서 0 °C까지의 온도 범위에서 완전셀(full cell) 구동이 가능함을 입증하였다.

이러한 연구를 기점으로, 엘라스토머를 구성하는 고분자의 측쇄 길이 조절, 이중 원소 도입 등을 통해 기계적 물성, 계면 안정성, 난연성 등 부가 기능을 부여하는 다양한 후속 연구가 이어지고 있다.⁷⁴⁻⁷⁶

2.2.3.1 엘라스토머 고분자 전해질

PCEE의 저온 구동 성능을 향상시킬 수 있는 방법으로, 플루오린 기반 아크릴레이트(acrylate) 및 플라스틱 결정이 내재된 탄성 고분자 전해질(F-PCEE)을 개발한 사례가 보고되었다(그림 4c).⁷⁷ F-PCEE는 고분자 매트릭스와 플라스틱 결정상 간의 중합 유도 상분리(polymerization-induced phase separation, PIPS)를 통해 형성되었다. 2,2,3,4,4,4 hexafluorobutyl acrylate와 PEGDA(가교제), SN을 혼합 용액 상태로 전지에 주입하고, 열중합이 이루어지는 과정 중 상이 분리되며 이중 연속(bicontinuous) 상구조를 갖는다. 기계적 지지와 탄성 회복력은 주로 불소계 탄성체 네트워크가 담당하고, 이온 전도 경로는 SN 기반 플라스틱 결정상을 통해 형성되었다. F-PCEE는 리튬과 반응하여 LiF가 풍부한 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI) 형성을 유도하고 저온에서의 계면 저항과 덴드라이트 성장을 완화했다. 그 결과 -10 °C에서 약 300 %의 기계적 신율과 약 $0.23 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 달성했다(그림 4c). 특히 두 상 간의 강한 상분리는 리튬염이 선택적으로 플라스틱 결정상에 분포하도록 하여, 우수한 탄성과 저온에서의 높은 이온 전도도를 구현한다. F-PCEE가 도입된 $\text{Li}||\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2(\text{NCM-811})$ 전지는 -10 °C에서 0.1 C의 충방전율로 150 사이클 후 용량 유지율 85.3%를 기록하였다(그림 4c).

2.3 겔 고분자 전해질(Gel polymer electrolyte, GPE)

SPE의 연구에 있어, 고분자 소재의 개질만으로는 저온에서

이온 전도도 및 전극-전해질 계면 안정성이 감소하는 문제를 개선하지 못할 수 있다.⁷⁸ 한편, SPE와 달리 소량의 고분자 매트릭스에 액체전해질을 함침시킨 GPE는 SPE에 비해 높은 이온 전도도와 전극-전해질 계면의 안정성을 보이며, 저온 구동에 적합한 고분자 전해질 소재로의 잠재성을 가진다.^{79,80}

GPE는 각각 액체 전해질과 SPE의 특성이 일부 나타내며,³³ 액체전해질의 역할은 다음과 같다. 첫째, 고분자 전해질의 결정도를 낮추고, 고분자 사슬의 유동성을 높인다. 둘째, 고분자 매트릭스 내 액체상이 직접적으로 Li^+ 의 이동 경로로 작용한다. 이로 인해 고분자 사슬과 액체전해질에 의한 두 가지의 이온전도 메커니즘이 존재한다. 현재는 GPE의 VTF 그래프 기울기를 통해 계산된 이온전도 활성화 에너지가 액체전해질과 유사하여 액체전해질에 의한 이온전도 메커니즘이 더 지배적인 것으로 보고있다.⁸¹

그러나 GPE 역시 SPE와 마찬가지로 저온에서는 고분자 사슬의 유동성이 급격하게 떨어지며 이온전도성이 감소하는 경향을 보인다. 뿐만 아니라 전극과의 계면에서 Li^+ 의 느린 거동과 기계적 물성 악화로 인한 접착성 감소로 계면이 불안정해진다.⁸² 본 절은 GPE의 이러한 문제를 고려하여 저온 구동 특성을 개선한 사례들을 다룬다.⁸³

2.3.1 고분자 사슬 구조 개질

앞선 절에서의 SPE 개선 사례와 같이, 고분자 매트릭스를 구성하는 주쇄 또는 측쇄의 화학 구조를 조정하거나 새로운 단량체를 도입하는 전략은 GPE에서도 효과적으로 작용하며, 다양한 연구 사례가 보고되었다.

예를 들어, 액체 전해질의 첨가제로 잘 알려진 vinyl carbonate (VC)와 acrylonitrile(AN)을 공중합한 다공성 고분자 필름에 액체 전해질을 함침시켜 GPE가 상온에서 $5.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 달성한 사례가 Wang 등(2019)에 의해 보고 되었다.⁸⁴ 또, Cui 등(2017)의 연구에서는 ethyl cyanoacrylate (ECA)를 단량체로 사용하여, 액체 전해질과 함께 in-situ 중합함으로써 GPE를 제조하였으며, 이 방식으로 제작된 GPE는 상온에서 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 나타 내었다.⁸⁵ 이와 같이, 고분자 사슬 구조 개질 및 신규 단량체 도입과 같은 접근법은 저온에서의 GPE 성능 향상에도 효과 적으로 작용한다.

2.3.1.1 SiO_2 기반 무기 매트릭스와 양쪽성 이온 액체의 도입

기존 GPE는 유기 액체 또는 일반 이온성 액체(ionic liquid)를 매질로 사용하기 때문에, 낮은 t_{Li^+} 와 안전성 문제라는 구조적 한계를 갖는다. 낮은 t_{Li^+} 값은 농도 구배를 심화시켜 과전압 증가 및 부반응 촉진으로 이어져, 저온 구동성을 크게 저하시킨다.

이러한 문제를 극복하기 위해 Dai 등(2024)의 연구에서는

양쪽성 이온과 리튬염을 혼합한 양쪽성 이온 액체(zwitterionic liquid, ZIL)를 설계하고, 이를 SiO_2 기반 무기 매트릭스에 in-situ 졸-겔 공정으로 기능화한 겔 전해질(SiGE-ZIL)을 제조하였다(그림 5a).⁸⁶ ZIL의 낮은 동결점과 높은 이온 이동성은 저온에서도 액상 유지와 전도도 향상에 핵심적 역할을 한다. 동시에, ZIL의 큰 쌍극자 모멘트는 리튬염의 해리를 강화하여 자유 Li^+ 농도를 극대화하고, 결과적으로 κ_{Li^+} 의 향상에 기여한다.

그 결과 SiGE-ZIL은 -40°C 에서 $3.36 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 0°C 에서 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 수준의 이온 전도도를 달성하였다. 또한 κ_{Li^+} 가 -40°C 에서 0.553, 0°C 에서 0.59이며, 이는 기존의 이온성 액체 기반 전해질 대비 약 2.3배 향상된 수치이다. SiGE-ZIL을 도입한 $\text{Li}||\text{LFP}$ 전지는 -20°C 에서 0.5 C 조건으로 600회 사이클 후 67.1 mAh g^{-1} 의 방전 용량으로 99%를 상회하는 용량 유지율을 기록하였다(그림 5a).

이러한 수치는 기존 겔 전해질계에서 보고된 저온 사이클 성능을 크게 상회하며, 극저온(-40°C)에서도 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 수준의 전도도와 높은 κ_{Li^+} 값을 동시에 확보한 사례이다.

2.3.1.2 우레탄기가 포함된 PEO 기반 매트릭스와 저융점 용매의 도입

GPE에서의 고분자 사슬 개질을 통한 저온 성능의 향상 전략의 일환으로, He 등(2024)은 DOL 또는 ethyl difluoroacetate (EDFA)와 같은 저융점 용매 내에서 우레탄기와 PEO를 포함한 아크릴레이트를 in-situ 중합하여 QSPE를 제조하였다(그림 5b).⁸⁷ 이 QSPE에 도입된 우레탄기와 EO 그룹은 고분자 사슬의 유연성을 높이고 Li^+ 배위 사이트를 형성하며, DOL, EDFA와 같은 저융점 용매로 저온에서도 벌크 전해질의 빠른 Li^+ 수송 경로를 확보하였다. 또한 in-situ 중합 방법은 셀 내에서 전해질과 전극의 밀접한 접촉을 형성하였으며, 이를 통해 계면 저항이 최소화되었다.

그 결과 DOL 기반 QSPE(D-QSPE)는 -20°C 에서 $4.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, 실온에서의 액체 전해질과 유사한 수준의 이온 전도도를 유지하였으며, $\text{Li}||\text{LFP}$ 전지는 -20°C 에서 0.1 C로 550 사이클 이후에도 용량 감소가 거의 없이 92.8 mAh g^{-1} 을 유지했다(그림 5b).

EDFA 기반 QSPE(E-QSPE)를 도입한 $\text{Li}||\text{NCM-811}$ 전지는 -20°C 에서 초기 용량 141 mAh g^{-1} 로 140 사이클

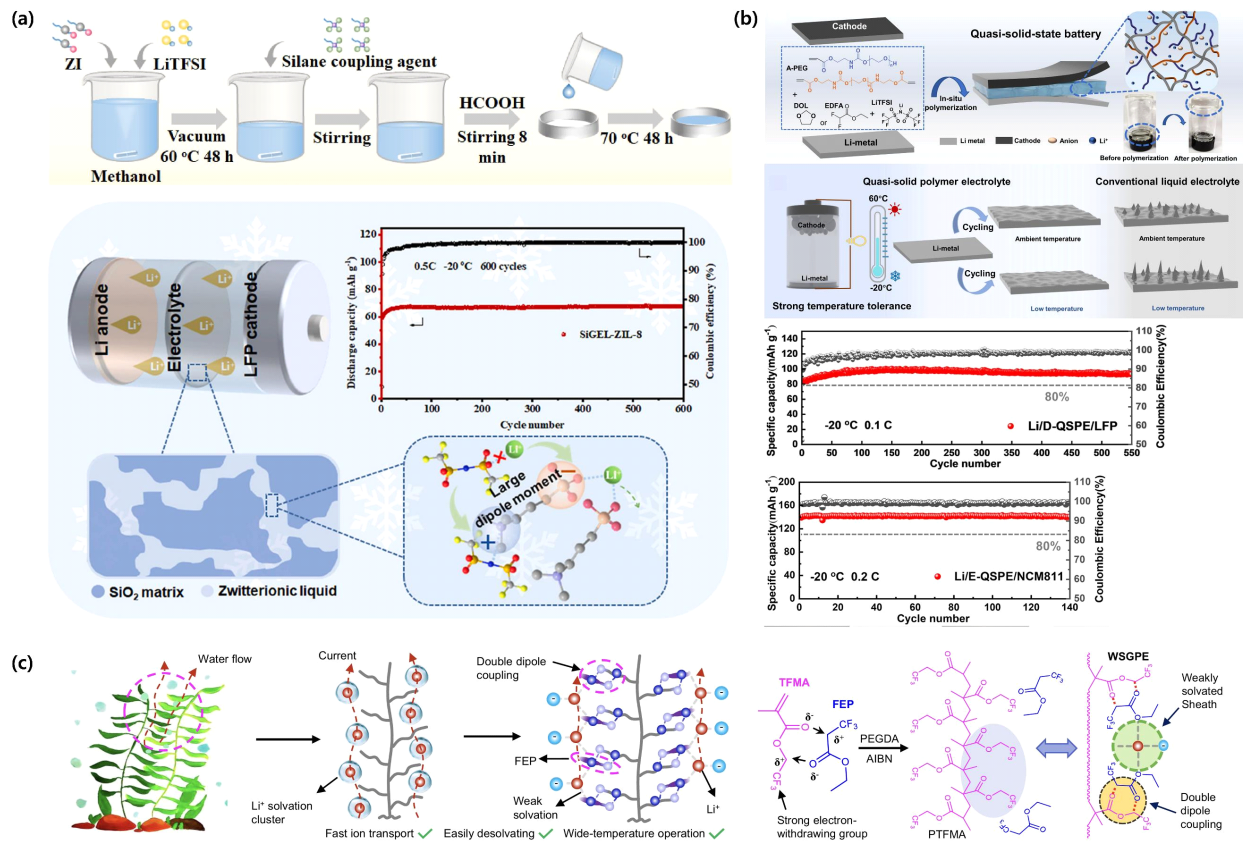


그림 5. (a) ZIL의 합성 및 SiO_2 기반 무기 매트릭스와의 in situ 졸-겔 공정 모식도 및 SiGE-ZIL을 도입한 $\text{Li}||\text{LFP}$ 전지의 -20°C 에서의 사이클 성능.⁸⁶ (b) DOL 또는 EDFA를 이용한 PEO 기반 QSPE 합성 공정 모식도 및 D-QSPE를 도입한 $\text{Li}||\text{LFP}$ 전지의 -20°C 에서 사이클 성능과 E-QSPE를 도입한 $\text{Li}||\text{NCM-811}$ 전지의 -20°C 에서 사이클 성능.⁸⁷ (c) 생체모방 설계 기반 겔 고분자 전해질의 개념 모식도 및 브러시 형태 고분자와 FEP 간의 이중 쌍극자 결합(double dipole coupling)에 의한 선택적 상호작용과 Li^+ 와 FEP간 약한 배위 결합.⁸⁸

후에도 95% 이상 용량을 유지하였다(그림 5b).

2.3.1.3 고분자 사슬의 측쇄 개질을 통한 용매화 구조 개선

생체모방(bioinspired) 기술은 여러 분야에 응용 가능한 기술로, 고분자 연구에서도 여러 차례 활용된 바 있다. 이를 통한 고분자의 개질 사례로, Liu 등(2025)이 보고한 저용매화 GPE(weak solvation GPE, WSGPE)가(그림 5c) -30 °C에서 80 °C까지의 넓은 온도 범위에서 안정성을 보였다.⁸⁸ 해당 연구는 물분자와 물 사이의 동적 상호작용을 모사하여, 브러시 형태 고분자 poly(trifluoroethyl methacrylate)(PTFMA)에 3,3,3-tri fluoropropanoate(FEP)를 결합제로 도입하였다. 두 분자 간의 이중 쌍극자 결합(double dipole coupling)은 FEP의 고분자 브러시에 선택적인 상호작용과 함께, Li⁺와 FEP 간의 약화된 배위 결합을 유발한다(그림 5c). 이는 약한 용매화 구조를 형성하여 Li⁺의 이동 자유도를 높이고, 저온에서의 균일한 리튬 석출이 가능하게 한다.

그 결과, 이 WSGPE의 이온 전도도는 -40 °C에서 $1.03 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, t_{Li^+} 는 0.83로 저온에서도 좋은 성능을 유지하였으며, 본 소재를 도입한 Li||NCM-811 전지는 -30 °C 조건에서 121.4 mAh g⁻¹의 초기 방전 용량을 달성했다. 이 WSGPE는 Li⁺ 용매화 구조 제어를 통해 극저온에서의 이온 전송을 근본적으로 개선하였다. 특히, 이중 쌍극자 결합 기반 설계는 Li⁺의 용매화 에너지를 약화시켜 저온 이동성을 높이는 효과적 접근법임을 입증했다.

2.3.2 액체전해질의 in-situ 개환 중합

기존의 LIB와 LMB의 액체전해질 용매로 사용되고 있는 DOL은 유전율이 낮은 대표적인 저분자량 에터(ether)류 용매로, 개환 중합이 가능함이 처음 보고되었다.^{89,90} 이후 개환 중합으로 형성된 PDOL은 GPE의 매트릭스 소재로 활용되었으며, 상온에서 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 수준의 높은 이온 전도도를 보인 연구 사례가 있다. 또한 in-situ 개환중합을

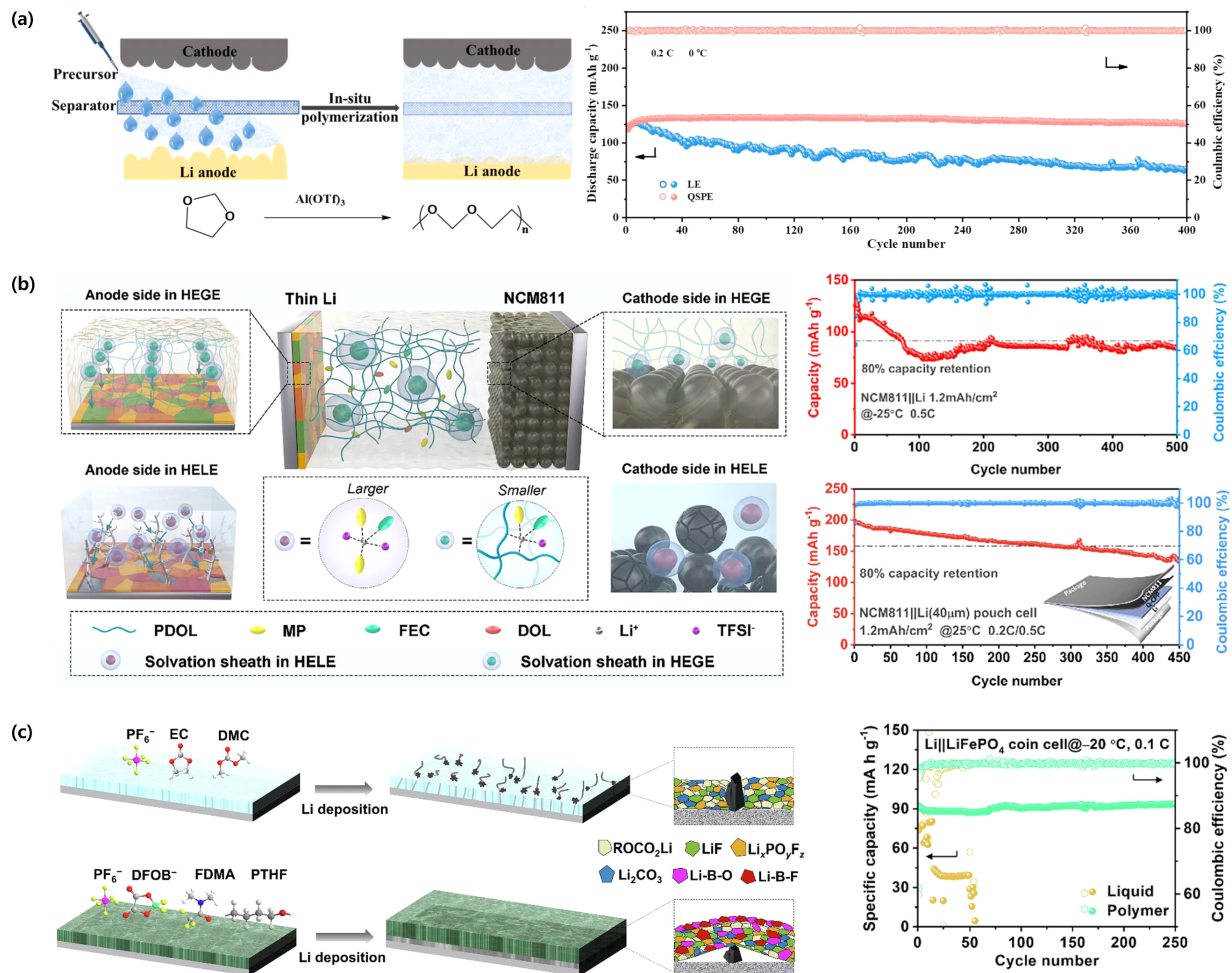


그림 6. (a) DOL의 in-situ 개환중합 모식도 및 QSPE를 적용한 Li||LFP 전지의 0 °C에서의 사이클 성능.⁹² (b) 40 vol% DOL 전구체를 포함한 고엔트로피 겔 고분자 전해질의 개념 모식도와 HECE(40%PDOL)를 적용한 Li||NCM-811 전지의 -25 °C에서 사이클 성능과 상온 파우치셀의 사이클 성능.⁹³ (c) 이중염 기반 PTHF 고분자 전해질의 개념 모식도와 LiDFOB 첨가에 의한 비정질 고이온전도성 SE층 형성 및 이중염 기반 PTHF를 적용한 Li||LFP 전지의 -20 °C에서 사이클 성능.⁹⁴

활용한 PDOL 기반의 GPE를 리튬 금속 음극을 활용한 전지에 도입할 경우 계면에서의 낮은 계면 저항과 리튬의 균일한 전착/탈리가 관찰된다는 연구 결과도 존재한다.⁹¹ 즉, GPE의 연구에서 in-situ 개환 중합은 안정적인 저온 성능을 가진 소재 합성 방법으로 적합할 수 있다.

2.3.2.1 첨가제에 의한 PDOL 겔 고분자 전해질의 개선

PDOL 기반 GPE의 성능은 첨가제 도입을 통한 사슬 운동성(chain motility) 제어로 향상될 수 있다. 이러한 맥락에서, Ren 등(2022)은 전극과의 우수한 계면 접촉성과 저온에서 높은 이온 전도성을 동시에 갖춘 PDOL 기반 GPE를 발표하였다.⁹² 해당 연구에서 제시한 소재는 fluoroethylene carbonate(FEC)를 가소제로 이용하여 DOL의 in-situ 개환 중합으로 합성되었다(그림 6a). 이때 FEC 첨가는 PDOL의 사슬 운동성을 향상시켜 이온 전도 특성을 크게 개선하였으며, LiTFSI의 해리도를 높여 κ_{Li^+} 또한 상승하였다.

그 결과, PDOL 기반 GPE는 60 °C에서 $2.4 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 가지며, 20 °C에서 κ_{Li^+} 는 0.55에 달한다. 또한 이 소재를 적용한 리튬 대칭 셀은 0 °C에서 0.2 mA cm⁻² 전류 조건으로 850 시간 동안 유의미한 분극 없이 안정 작동이 가능하였다. 더불어 해당 QSPE를 도입한 Li||LFP 전지는 0 °C에서 0.2 C 조건으로 400회 사이클 후에도 125.2 mAh g⁻¹의 용량을 유지하였으며 -20 °C까지 안정적 구동이 가능했다(그림 6a).

해당 전략은 전극 계면의 밀착성 향상과 가소제(FEC)에 의한 이온 전도 채널 활성화를 결합함으로써, 저온 조건에서 SPE의 본질적 한계인 낮은 전도도와 느린 Li⁺ 수송 문제를 극복하였다.

2.3.2.2 PDOL 겔 고분자 전해질 내 용매화 구조 개질

고체 전해질의 좁은 구동 온도 범위와 불안정한 전극/전해질 계면 문제는 단일상 고체 전해질만으로는 쉽게 해결되지 않는다. 이에 Jin 등(2025)의 연구 결과, 제어된 Li⁺ 용매화 구조를 기반으로, in-situ 중합을 통해 40 vol% DOL 전구체를 포함하는 고엔트로피 겔 고분자 전해질(high entropy gel electrolyte, HEGE(40%PDOL))이 보고되었다(그림 6b).⁹³ 본 연구에서는 lithium difluoro(oxalato)borate(LiDFOB)를 개시제로 사용하여 DOL의 개환 중합을 개시하였으며, 이로 형성된 PDOL 매트릭스는 Li⁺과의 상호작용을 약화시키는 동시에, 통제가 어려운 부반응으로부터 액상 성분을 안정화한다. 또한, 저용점 용매인 methyl propionate(MP)의 첨가는 이온 이동을 촉진하며, FEC는 MP의 분해를 억제하는 등 안정적인 전극/전해질 계면 형성에 기여한다. 특히, 각 성분과 Li⁺ 사이의 결합 에너지 차이로 인해 형성되는 독특한 용매화 구조는 Li⁺의 빠른 탈용매화(desolvation)를 유도하여, 결과적으로 저온에서의

이온 수송 효율이 향상되었다. 이는 저온에서 측정된 이온 전도도(-25 °C, $4.42 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)와 κ_{Li^+} (0.84)에서 확인 가능하다. 또한 HEGE(40%PDOL)을 도입한 Li||NCM-811 전지는 -25 °C에서 500 사이클 후에도 75% 이상의 용량 유지율을 나타냈으며, 파우치 셀에서는 400 사이클 후에도 72.5%의 높은 용량 유지율을 기록했다(그림 6b).

2.3.2.3 이중염을 활용한 저용점 용매의 개환중합

단일 염 시스템의 한계를 극복하기 위해, 이중염 조합을 통하여 전해질 안정성 및 저온 특성 강화 방안을 모색한 사례가 있다. Li 등(2024)은 lithium hexafluorophosphate(LiPF₆)과 LiDFOB를 포함한 이중염의 poly(tetrahydrofuran)(PTHF) 기반 고분자 전해질을 개발했다.⁹⁴ LiDFOB에서 유래한 DFOB⁻ 음이온은 tetrahydrofuran(THF)의 개환중합을 촉진할 뿐만 아니라, 리튬 금속 음극 표면에 균일하고 높은 이온 전도성을 가지며 비정질 구조를 가진 SEI층을 형성하였다(그림 6c). 이는 전해질의 Li⁺ 전도도를 유지하면서도, 저온에서의 Li⁺ 이동 속도를 향상시키는데 기여한다. LiDFOB는 다른 성분들보다 우선적으로 환원되며, 이로부터 형성된 비정질의 고이온 전도성 계면층인 Li_xBO_yF_z는 전해질의 Li⁺ 전도도를 영향을 주지 않으면서, Li⁺ 흐름을 균일화하고 기계적 안정성을 향상시켰다. 이 계면층은 계면 부반응을 억제하고, Li⁺의 계면 통과 속도를 향상시켰다.

그 결과, 이 이중염 기반 PTHF 전해질은 리튬 금속 음극과의 계면에서 우수한 안정성을 실온 및 저온 조건 모두에서 보여주었다. 실제로 이중염 PTHF 전해질을 사용한 Li||LFP 전지는 -20 °C에서 250 사이클 동안 용량 감소가 거의 없었으며, -30 °C에서도 안정적인 방전 용량을 보여주었다(그림 6c).

2.3.3 충전재 및 첨가제의 도입

SPE와 같이, 충전재 및 첨가제의 도입은 GPE의 저온 구동 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 접근은 고분자 매트릭스의 유연성과 계면 안정성을 개선하고, 동시에 이온 전달 경로를 최적화하는 데 기여한다.

예를 들어, PEO 기반 고분자 매트릭스에 ethylene carbonate(EC)와 LLZTO 입자를 도입한 GPE가 보고되었다.⁹⁵ LLZTO 입자 표면에 존재하는 LiOH/Li₂CO₃층은 EC의 고리 개환 중합을 유도하여 에테르 올리고머(ether oligomer)를 형성하며, PEO 사슬과 수소 결합을 통해 계면 호환성이 향상된 PEO/LLZTO 구조를 구축한다. 해당 GPE는 $1.43 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 나타내었다. 또한, 나노 다공성 지르코니아(zirconia) 지지 매트릭스에 이온성 액체를 in-situ로 고정시켜 높은 안전성을 갖춘 전고체형 아이오노겔(ionogel) 전해질이 개발되었다.⁹⁶ 이 전해질은 고체 전해질과 유사한 기계적 지지력을 제공하는 동시에 액체 전해질과 유사한 높은 이온

전도도를 보이며, 이온전도 성능 저하 없이 안전성을 크게 향상시킨다. 해당 전해질을 적용한 Li||LFP 전지는 -10°C 에서 90°C 까지의 넓은 온도 범위에서 안정적인 구동을 보였다.

이와 같이, 충전재 및 첨가제의 정밀한 설계와 도입은 GPE의 저온 구동 특성 향상에 효과적인 전략으로 평가된다.

2.3.3.1 무기 충전재의 도입

무기 충전재를 도입한 GPE의 예시로, 고유전율 BaTiO_3 (BTO)가 혼합된 PVDF-HFP 기반의 비대칭 다기능 겔 고분자 전해질(asymmetrical GPE, a-GPE)이 있다(그림 7a).⁹⁷

a-GPE는 두께 방향으로 BTO 함량이 점진적으로 변화하는 PVDF-HFP 나노섬유 구조로 제작되었다. 양극 측에 배치된 BTO 함량이 높은 PVDF-HFP 층은, 고전압 및 대전류 조건에서 Li^+ 이동 동역학에 기인한 분극 효과로 인해 양극 전해질 계면(cathode electrolyte interface, CEI)을 안정화하는 보호막을 형성한다. BTO가 없는 PVDF-HFP 층은 리튬 금속 음극과 접촉하여 균일한 리튬 도금/박리를 촉진한다. 또한, 전체

a-GPE는 농도 구배 구조 덕분에 내부에서 Li^+ 의 원활한 분포를 제공한다. 그 결과, a-GPE는 높은 이온 전도도, 우수한 Li^+ 전달 수, 넓은 전기화학적 안정성 창을 나타냈다.

a-GPE를 적용한 $\text{Li}|\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{NMC-532})$ 전지는 각각 25°C , 0°C , -10°C 의 온도 환경에서 120 사이클, 총 360 사이클 동안 안정적으로 구동하였다. 또한 0.5C의 충방전율, -10°C 의 온도에서 초기 방전 용량이 114.7 mAh g^{-1} 로 나타났으며, 이는 상온(25°C)에서의 초기 방전 용량의 81.8%에 해당한다(그림 7a). 이러한 높은 초기 용량 유지율은, a-GPE 내 BTO의 존재로 인해 셀 내의 분극이 효과적으로 완화되었음을 의미한다.

2.3.3.2 무기/유기 혼성 구조의 계층적 겔 전해질의 개발

무기/유기 혼성 구조의 계층적 겔 전해질(hierarchically structured polymerized gel electrolyte, HGE)을 통해 저온에서의 전해질 내 이온 경로와 계면 특성을 제어한 전략도 존재한다. Ma 등(2022)이 발표한 HGE의 무기층은 $\text{Li}_x\text{Ga}_{86}\text{In}_{14}$

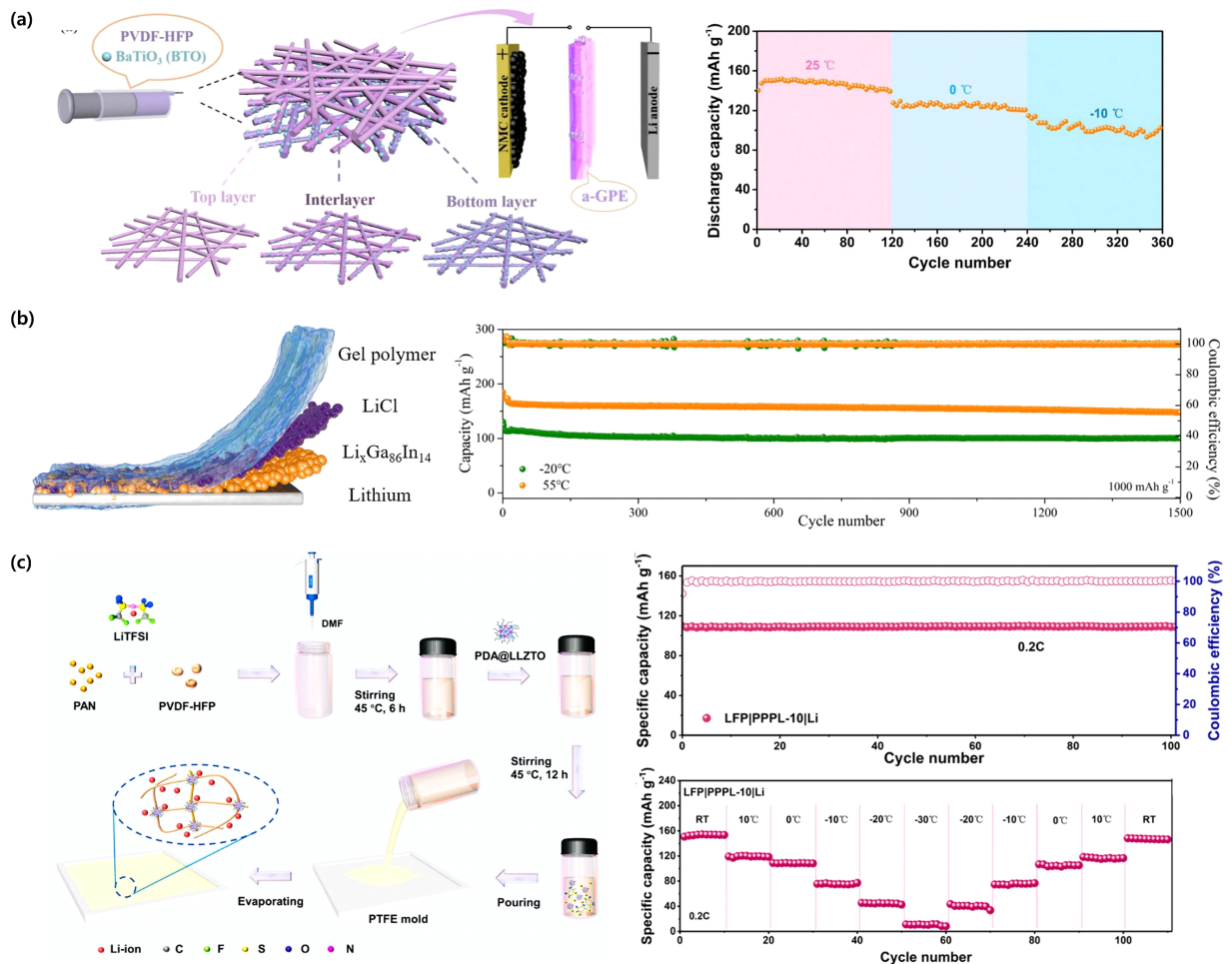


그림 7. (a) BTO 함량 차이에 따른 PVDF-HFP 나노섬유 구조 모식도 및 a-GPE를 적용한 Li||NMC-532 전지의 25°C , 0°C , -10°C 에서의 사이클 성능.⁹⁷ (b) 무기/유기 혼성 구조의 계층적 겔 전해질의 구조 모식도 및 HGE를 적용한 Li||LTO 전지의 -20°C 에서 사이클 성능.⁹⁸ (c) PDA@LLZTO로 구성된 CPE의 합성 공정 모식도 및 PPPL-10을 적용한 LFP||Li 전지의 0°C 에서 사이클 성능과 다양한 온도 (상온~ -30°C)에서의 사이클 성능.⁹⁹

합금과 LiCl 염, 유기층은 중합된 PTHF으로 구성되며, 벌크 THF 기반 중합 전해질과 함께 계층적 구조를 형성했다(그림 7b).⁹⁸

이 HGE는 in-situ 중합을 통한 치환-중합-합금화 반응의 동시 진행으로 제조되며, 이 공정은 혼성층 내 $\text{Li}_x\text{Ga}_{86}\text{In}_{14}$ 합금과 LiCl 염을 안정화시켜 이를 리튬 금속 음극 표면에 균일하게 분포시키고, 견고한 계면층 형성을 유도했다. 이는 Li^+ 확산을 효과적으로 조절하고 덴드라이트 성장을 억제한다. 또한, 저유전율의 THF 사용은 저온에서 높은 이온 전도도를 보장한다.

HGE를 도입한 $\text{Li}||\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전지를 고전류밀도($1,000 \text{ mA g}^{-1}$)에서 충방전 시험한 결과, -20°C 에서 88.8%의 높은 용량 유지율을 1,500 사이클 동안 유지했다(그림 7b).

2.3.3.3 무기 충전재의 개질을 통한 저온 구동 성능 강화

무기 충전재의 단순 첨가를 넘어, 표면 개질을 통해 리튬 이온 수송 경로를 최적화하여 저온 성능을 강화하는 접근법도 있다. Wang 등(2023)은 LiTFSI, PAN, PVDF-HFP, polydopamine (PDA)으로 코팅된 LLZTO 미세 필러(PDA@LLZTO)로 구성된 CPE를 제안했다(그림 7c).⁹⁹ PDA@LLZTO 필러의 도입은 이온 전도도를 향상시키고, t_{Li^+} 를 증가시켰다. 이는 고분자-무기물 기반 계면이 Li^+ 수송 경로(transport highways)로 작용하기 때문으로 추정된다. PVDF/PAN 블렌드 고분자 매트릭스에 PDA@LLZTO 필러 10 wt%를 이용하여 PPPL-10을 제작하였고 전극-전해질 계면에 단 $4 \mu\text{L}$ 의 액체 전해질을 도입함으로써, CPE 기반 셀의 전해질-전극 간 계면 젖음성(wettability)을 개선하였으며, 이 CPE 기반 셀은 25°C 에서 높은 이온 전도도($0.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)를 나타냈다.

그 결과 PPPL-10를 도입한 $\text{Li}||\text{LFP}$ 전지는 0°C 의 온도와 0.2 C 충방전을 조건 하에 108.9 mAh g^{-1} 의 높은 초기 용량, 100 사이클 후 99.9 %의 용량 유지율을 나타내며 뛰어난 사이클 안정성을 입증했다(그림 7c). 또한, 다양한 온도에서의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 실온에서 -30°C 까지 0.2 C 충방전 속도로 10 사이클을 수행한 뒤 다시 실온 상태로 복귀시켰다. 그 결과 용량이 각각 실온에서 152.9 mAh g^{-1} , -10°C 에서 76.7 mAh g^{-1} , -20°C 에서 44.8 mAh g^{-1} , 그리고 -30°C 에서 10.7 mAh g^{-1} 로 온도가 낮아질수록 순차적으로 감소하였다(그림 7c). 이상의 결과는 PPPL-10 전해질의 저온 구동 가능성을 보여주었다.

3. 결론

본 리뷰는 저온 환경에서의 리튬 이차전지 구동을 목표로 한 고분자 전해질(SPE, GPE)의 설계 축을 체계화하고, 사슬 구조 개질, 충전재·가소제 도입, 상구조 제어, in-situ 중합의

네 축을 중심으로 재료-구조-계면의 연계를 정리하였다. 대표적으로, 블록 공중합체·PDOL-계 고분자 매트릭스·양쪽성 이온 고분자·플루오린화 엘라스토머 기반 이중연속 상구조는 -30°C 내외에서도 10^{-4} – $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 수준의 전도도와 안정적 전착 거동을 확보하였고, 완전셀 기준으로도 -20°C 에서 장주기 용량 유지가 가능함을 보였다(예: PDOL-계 GPE의 -25°C , NCM-811 완전셀 500 사이클 75% 이상 유지; F-PCEE의 -10°C 에서 150 사이클 85% 유지). 이러한 결과는 단순 물성 향상을 넘어 셀 레벨에서의 저온 운전 한계가 실질적으로 완화될 수 있음을 시사한다.

저온 성능 향상 사례들을 관통하는 공통 원리는 다음과 같이 요약된다. 첫째, Li^+ 의 이동 메커니즘이 고분자 사슬의 세그먼트 운동 의존성으로부터 벗어나, T_g 이하 없이 이온 이동 경로를 확보한다(고유전 매트릭스, 이온-쌍 약화, 단위체 설계). 둘째, 약한 용매화(weak solvation)·높은 t_{Li^+} 를 통해 저온 탈용매화 장벽을 낮추고 농도 분극을 억제한다(단일 이온전도체, Zwitterion, F-PCEE). 셋째, 이중연속 상구조로 기계적 지지와 이온 채널을 구조적으로 분리해 양립시키며, 상선택적 염 분포로 전도 경로를 연속화한다. 넷째, 계면 공학과 in-situ 중합으로 리튬 금속과 고전압 양극 계면의 접촉·SEI/CEI 조성·응력 분포를 제어한다. 다섯째, 무기·유기 복합화와 고체상 가소제를 활용해 결정화를 억제하고 도메인 경계에서의 이온 수송 경로를 설계한다.

향후 연구·상용화를 가속하기 위해서는 재료 설계와 더불어 표준화된 벤치마크와 제조 관점이 병행되어야 한다. 권장 보고 지표는 (1) 정해진 저온 세트에서의 전도도· t_{Li^+} 와 VTF 파라미터, (2) 완전셀 기준 전극 로딩·전해질 막두께·스택 압력, (3) 열사이클 전후 계면 임피던스, (4) 대칭셀 도금/박리 장기 안정성, (5) 고전압 양극·리튬 금속과의 호환성이다. 공정 측면에서는 in-situ 중합과 무용매·저온 경화·필러 분산 기술이 계면 접촉과 변형 적합성을 동시에 확보하며, 난연·안전 특성의 내재화가 병행되어야 한다. 이러한 시스템적 접근은 고분자 전해질 기반 차세대 전지의 저온 구동 한계를 구조적으로 완화하고, 실제 조건에서의 셀 레벨 신뢰성을 뒷받침할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon, *Science*, **334**, 928 (2011).
2. J. B. Goodenough and Y. Kim, *Chem. Mater.*, **22**, 587 (2010).
3. J. Xu, X. Cai, S. Cai, Y. Shao, C. Hu, S. Lu, and S. Ding, *Energy Environ. Mater.*, **6**, e12450 (2023).
4. D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 194 (2017).
5. Y. S. Meng, V. Srinivasan, and K. Xu, *Science*, **378**, eabq3750 (2022).

6. Z. Zhu, T. Jiang, M. Ali, Y. Meng, Y. Jin, Y. Cui, and W. Chen, *Chem. Rev.*, **122**, 16610 (2022).
7. H. J. Kim, J. H. Koo, S. Lee, T. Hyeon, and D.-H. Kim, *Nat. Rev. Mater.*, **1** (2025).
8. X. Fan, C. Zhong, J. Liu, J. Ding, Y. Deng, X. Han, L. Zhang, W. Hu, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Chem. Rev.*, **122**, 17155 (2022).
9. T. Xu, K. Liu, N. Sheng, M. Zhang, W. Liu, H. Liu, L. Dai, X. Zhang, C. Si, and H. Du, *Energy Storage Mater.*, **48**, 244 (2022).
10. J. Holoubek, H. Liu, Z. Wu, Y. Yin, X. Xing, G. Cai, S. Yu, H. Zhou, T. A. Pascal, and Z. Chen, *Nat. Energy*, **6**, 303 (2021).
11. Y. He, W. Shang, and P. Tan, *Carbon Neutralization*, **3**, 773 (2024).
12. X. He, Y. Ling, Y. Wu, Y. Lei, D. Cao, and C. Zhang, *Small*, **21**, 2412817 (2025).
13. N. Zhang, T. Deng, S. Zhang, C. Wang, L. Chen, C. Wang, and X. Fan, *Adv. Mater.*, **34**, 2107899 (2022).
14. M. J. Lee, K. Lee, J. Lim, M. Li, S. Noda, S. J. Kwon, B. DeMattia, B. Lee, and S. W. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2009397 (2021).
15. Y. Zhang, Y. Lu, J. Jin, M. Wu, H. Yuan, S. Zhang, K. Davey, Z. Guo, and Z. Wen, *Adv. Mater.*, **36**, 2308484 (2024).
16. Y. Feng, L. Zhou, H. Ma, Z. Wu, Q. Zhao, H. Li, K. Zhang, and J. Chen, *Energy Environ. Sci.*, **15**, 1711 (2022).
17. S. Kim, G. Park, S. J. Lee, S. Seo, K. Ryu, C. H. Kim, and J. W. Choi, *Adv. Mater.*, **35**, 2206625 (2023).
18. G. M. Hobold, J. Lopez, R. Guo, N. Minafra, A. Banerjee, Y. Shirley Meng, Y. Shao-Horn, and B. M. Gallant, *Nat. Energy*, **6**, 951 (2021).
19. J. Janek and W. G. Zeier, *Nat. Energy*, **8**, 230 (2023).
20. C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Nano Energy*, **33**, 363 (2017).
21. Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao, and L. A. Archer, *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 229 (2020).
22. F. Thomas, L. Mahdi, J. Lemaire, and D. M. Santos, *Materials*, **17**, 239 (2024).
23. J. C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.-H. Chang, N. Pour, S. F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, and P. Lamp, *Chem. Rev.*, **116**, 140 (2016).
24. C. Wang, J. Liang, Y. Zhao, M. Zheng, X. Li, and X. Sun, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 2577 (2021).
25. Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, *Nat. Energy*, **1**, 1 (2016).
26. J. Wu, S. Liu, F. Han, X. Yao, and C. Wang, *Adv. Mater.*, **33**, 2000751 (2021).
27. L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, and Y. Lu, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702657 (2018).
28. Y. Ma, J. Wan, Y. Yang, Y. Ye, X. Xiao, D. T. Boyle, W. Burke, Z. Huang, H. Chen, and Y. Cui, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2103720 (2022).
29. Z. Xue, D. He, and X. Xie, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19218 (2015).
30. F. Croce, G. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
31. Z. Song, F. Chen, M. Martinez-Ibañez, W. Feng, M. Forsyth, Z. Zhou, M. Armand, and H. Zhang, *Nat. Commun.*, **14**, 4884 (2023).
32. J. Mindemark, M. J. Lacey, T. Bowden, and D. Brandell, *Prog. Polym. Sci.*, **81**, 114 (2018).
33. X. Cheng, J. Pan, Y. Zhao, M. Liao, and H. Peng, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1702184 (2018).
34. X. Pei, Y. Li, T. Ou, X. Liang, Y. Yang, E. Jia, Y. Tan, and S. Guo, *Angew. Chem.*, **134**, e202205075 (2022).
35. H. X. Yang, Z. K. Liu, Y. Wang, N. W. Li, and L. Yu, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2209837 (2023).
36. S. Liu, W. Liu, D. Ba, Y. Zhao, Y. Ye, Y. Li, and J. Liu, *Adv. Mater.*, **35**, 2110423 (2023).
37. X. Su, X.-P. Xu, Z.-Q. Ji, J. Wu, F. Ma, and L.-Z. Fan, *Electrochem. Energy Rev.*, **7**, 2 (2024).
38. L. Hu, X. Gao, H. Wang, Y. Song, Y. Zhu, Z. Tao, B. Yuan, and R. Hu, *Small*, **20**, 2312251 (2024).
39. D. Devaux, R. Bouchet, D. Glé, and R. Denoyel, *Solid State Ionics*, **227**, 119 (2012).
40. D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand, and G. Wang, *Chem.*, **5**, 2326 (2019).
41. A. M. Christie, S. J. Lilley, E. Staunton, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce, *Nature*, **433**, 50 (2005).
42. P. Lightfoot, M. Mehta, and P. Bruce, *Science*, **262**, 883 (1993).
43. Y. Jiang, X. Yan, Z. Ma, P. Mei, W. Xiao, Q. You, and Y. Zhang, *Polymers*, **10**, 1237 (2018).
44. W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux, and M. Armand, *J. Phys. Condens. Matter*, **7**, 6823 (1995).
45. M. Marzantowicz, J. Dygas, F. Krok, J. Nowiński, A. Tomaszewska, Z. Florjańczyk, and E. Zygadło-Monikowska, *J. Power Sources*, **159**, 420 (2006).
46. M. Volel, M. Armand, and W. Gorecki, *Macromolecules*, **37**, 8373 (2004).
47. J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195**, 4554 (2010).
48. J. Song, Y. Wang, and C. C. Wan, *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999).
49. X. Zhou, Y. Zhou, L. Yu, L. Qi, K.-S. Oh, P. Hu, S.-Y. Lee, and C. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **53**, 5291 (2024).
50. Y. Song, M. Su, H. Xiang, J. Kang, W. Yu, Z. Peng, H. Wang, B. Cheng, N. Deng, and W. Kang, *Small*, **21**, 2408045 (2025).
51. S. Tang, W. Guo, and Y. Fu, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2000802 (2021).
52. G. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **45**, 1481 (2000).
53. J. Chai, Z. Liu, J. Ma, J. Wang, X. Liu, H. Liu, J. Zhang, G. Cui, and L. Chen, *Adv. Sci.*, **4**, 1600377 (2017).
54. S. Wen, C. Luo, Q. Wang, Z. Wei, Y. Zeng, Y. Jiang, G. Zhang, H. Xu, J. Wang, and C. Wang, *Energy Storage Mater.*, **47**, 453 (2022).
55. M. Walkowiak, G. Schroeder, B. Gierczyk, D. Waszak, and

- M. Osińska, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1558 (2007).
56. J. Li, Y. Lin, H. Yao, C. Yuan, and J. Liu, *ChemSusChem*, **7**, 1901 (2014).
 57. C. N. Walker, C. Versek, M. Touminen, and G. N. Tew, *ACS Macro Lett.*, **1**, 737 (2012).
 58. X. Huang, S. Huang, T. Wang, L. Zhong, D. Han, M. Xiao, S. Wang, and Y. Meng, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2300683 (2023).
 59. J. Zhou, H. Ji, Y. Qian, J. Liu, T. Yan, C. Yan, and T. Qian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 48810 (2021).
 60. X. Zhang, X. Cui, Y. Li, J. Yang, and Q. Pan, *Small Methods*, **8**, 2400356 (2024).
 61. Z. Yao, S. Zhao, S. Yang, W. Ma, J. Gong, J. Rong, G. Hou, and S. Chen, *Chem. Eng. J.*, **495**, 153005 (2024).
 62. L. Chen, Y. Li, S.-P. Li, L.-Z. Fan, C.-W. Nan, and J. B. Goodenough, *Nano Energy*, **46**, 176 (2018).
 63. D. Zhang, X. Xu, Y. Qin, S. Ji, Y. Huo, Z. Wang, Z. Liu, J. Shen, and J. Liu, *Chem. A Eur. J.*, **26**, 1720 (2020).
 64. M. Falco, L. Castro, J. R. Nair, F. Bella, F. Bardé, G. Meligrana, and C. Gerbaldi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 1600 (2019).
 65. N. Wu, P.-H. Chien, Y. Li, A. Dolocan, H. Xu, B. Xu, N. S. Grundish, H. Jin, Y.-Y. Hu, and J. B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2497 (2020).
 66. D. Lin, P. Y. Yuen, Y. Liu, W. Liu, N. Liu, R. H. Dauskardt, and Y. Cui, *Adv. Mater.*, **30**, 1802661 (2018).
 67. J. Song, Y. Xu, Y. Zhou, P. Wang, H. Feng, J. Yang, F. Zhuge, and Q. Tan, *Electrochim. Acta*, **437**, 141504 (2023).
 68. T. Wei, Z.-H. Zhang, Z.-M. Wang, Q. Zhang, Y.-s. Ye, J.-H. Lu, Z. u. Rahman, and Z.-W. Zhang, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 9428 (2020).
 69. F. Lv, K. Liu, Z. Wang, J. Zhu, Y. Zhao, and S. Yuan, *J. Colloid Interface Sci.*, **596**, 257 (2021).
 70. S. Xu, Z. Sun, C. Sun, F. Li, K. Chen, Z. Zhang, G. Hou, H. M. Cheng, and F. Li, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 2007172 (2020).
 71. Y. Liu, P. Wang, Z. Yang, L. Wang, Z. Li, C. Liu, B. Liu, Z. Sun, H. Pei, and Z. Lv, *Adv. Mater.*, **36**, 2400970 (2024).
 72. Y. Li, W. Yuan, Z. Hu, Y. Shen, G. Wu, F. Cong, X. Fu, F. Lu, Y. Li, and P. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **35**, 2424763 (2025).
 73. M. J. Lee, J. Han, K. Lee, Y. J. Lee, B. G. Kim, K.-N. Jung, B. J. Kim, and S. W. Lee, *Nature*, **601**, 217 (2022).
 74. Y. Luo, Y. Qian, M. Cai, P. Zhang, J. Li, Z. Luo, J. Hu, Y. Li, Q. Zhang, and X. Ren, *J. Colloid Interface Sci.*, **678**, 53 (2025).
 75. J. Han, M. J. Lee, J. H. Min, K. H. Kim, K. Lee, S. H. Kwon, J. Park, K. Ryu, H. Seong, and H. Kang, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2310801 (2024).
 76. S. H. Kwon, M. J. Lee, J. Han, J. H. Min, S. Kim, S. Y. Kim, J. Park, E. Lee, S. W. Lee, and B. J. Kim, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 3460 (2024).
 77. J. Park, H. Seong, C. Yuk, D. Lee, Y. Byun, E. Lee, W. Lee, and B. J. Kim, *Adv. Mater.*, **36**, 2403191 (2024).
 78. A. M. Stephan, *Eur. Polym. J.*, **42**, 21 (2006).
 79. L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 10038 (2016).
 80. Y. G. Cho, C. Hwang, D. S. Cheong, Y. S. Kim, and H. K. Song, *Adv. Mater.*, **31**, 1804909 (2019).
 81. Z. Li, J. Fu, X. Zhou, S. Gui, L. Wei, H. Yang, H. Li, and X. Guo, *Adv. Sci.*, **10**, 2201718 (2023).
 82. K. S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, and J. C. Juan, *Ionics*, **22**, 1259 (2016).
 83. S. Li, S. Q. Zhang, L. Shen, Q. Liu, J. B. Ma, W. Lv, Y. B. He, and Q. H. Yang, *Adv. Sci.*, **7**, 1903088 (2020).
 84. P. Wang, J. Chai, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Ma, G. Xu, H. Du, T. Liu, G. Li, and G. Cui, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 5295 (2019).
 85. Y. Cui, J. Chai, H. Du, Y. Duan, G. Xie, Z. Liu, and G. Cui, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 8737 (2017).
 86. Y. Dai, Y. Zhang, P. Zhang, Y. Liu, S. Liu, J. Wang, W. Wu, and J. Wang, *J. Power Sources*, **591**, 233891 (2024).
 87. Y. He, X. Shan, Y. Li, Z. Li, L. Li, S. Zhao, S. Gao, J. Qu, H. Yang, and P.-F. Cao, *Energy Storage Mater.*, **68**, 103281 (2024).
 88. S. Liu, W. Tian, J. Shen, Z. Wang, H. Pan, X. Kuang, C. Yang, S. Chen, X. Han, and H. Quan, *Nat. Commun.*, **16**, 2474 (2025).
 89. R. Raccichini, J. W. Diben, A. Brew, J. R. Owen, and N. García-Arández, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 267 (2017).
 90. M. Okada, Y. Yamashita, and Y. Ishii, *Die Makromole. Chem. : Macromole. Chem. Phys.*, **80**, 196 (1964).
 91. Q. Zhao, X. Liu, S. Stalin, K. Khan, and L. A. Archer, *Nat. Energy*, **4**, 365 (2019).
 92. W. Ren, Y. Zhang, R. Lv, S. Guo, W. Wu, Y. Liu, and J. Wang, *J. Power Sources*, **542**, 231773 (2022).
 93. S. Jin, X. Shan, J. Tian, Y. Li, H. Ding, R. Advincula, M. Tian, and P. F. Cao, *Adv. Funct. Mater.*, 2500440 (2025).
 94. Z. Li, Z. Li, R. Yu, and X. Guo, *J. Energy Chem.*, **96**, 456 (2024).
 95. K. He, S. H. S. Cheng, J. Hu, Y. Zhang, H. Yang, Y. Liu, W. Liao, D. Chen, C. Liao, and X. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 12116 (2021).
 96. R. Chen, W. Qu, J. Qian, N. Chen, Y. Dai, C. Guo, Y. Huang, L. Li, and F. Wu, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24677 (2017).
 97. M. Zhu, J. Wu, B. Liu, W. H. Zhong, J. Lan, X. Yang, and G. Sui, *J. Membr. Sci.*, **588**, 117194 (2019).
 98. C. Ma, X. Liu, H. Geng, X. Qu, W. Lv, and Y. Ding, *Fundamental Res.*, **2**, 611 (2022).
 99. Y. Wang, Z. Chen, Y. Wu, Y. Li, Z. Yue, and M. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 21526 (2023).