

리튬 금속 전지의 안정성 및 안전성 향상을 위한 고분자 소재 연구

Research on Polymer Materials for Safe and Stable Lithium Metal Batteries

송규진 | Gyu Jin Song

Ulsan Advanced Energy Technology R&D Center, Korea Institute of Energy Research,
25, Techno saneop-ro 55beon-gil, Nam-gu, Ulsan 44776, Korea
E-mail: gyujin.song@kier.re.kr

1. 서론

전기차(electric vehicle, EV), 도심형 항공 모빌리티(urban air mobility, UAM), 휴머노이드 등 이차전지 적용분야가 빠르게 확대되면서 에너지 저장 시스템에 대한 요구도 고도화되고 있다. 그러나, 현재 상용 리튬 이온전지(lithium-ion battery, LIB)는 흑연 음극(이론 용량: 372 mAh g^{-1})과 가연성 액체 전해질에 기반하므로, 낮은 에너지밀도와 열폭주에 따른 안전성이 중요한 문제로 자리잡고 있다.¹

리튬 금속(lithium metal) 음극은 흑연 대비 약 10배에 달하는 $3,860 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 이론용량과 -3.04 V (vs. standard hydrogen electrode, SHE)의 낮은 환원 전위를 가져 고에너지밀도를 위한 차세대 음극 소재로서 유망한 후보로 평가된다.² 그러나, 본질적인 한계로 인해 현재 리튬 금속 음극은 상용화에 제약이 있으며 직면한 핵심 도전과제는 다음 다섯 가지로 요약할 수 있다. 첫째, 충전 시 음극 표면에서 비균질 핵생성과 국부 전류 집중에 의한 dendrite 성장이 발생한다. 이는 결국 분리막을 관통하여 내부 단락과 열폭주로 이어진다. 둘째, 리튬 금속의 강한 환원력과 dendrite 성장으로 인해 불안정한 SEI가 형성·균열·재형성을 반복하며, 그 과정에서 전해질이 지속적으로 분해되어 데드 리튬이 축적되고 쿨롱 효율(coulombic efficiency, CE) 저하 및 용량 급락의 원인이 된다.³

셋째, 흑연과 달리 리튬 금속은 호스트가 없는(hostless) 음극이므로, 충전 시 전착되는 리튬의 양만큼 음극이 부풀고 방전 시 반대로 용해되어 수축한다. 이러한 무한대에 가까운 부피 변화는 앞서 언급한 SEI를 끊임없이 파괴하는 주요 원인이 되며 셀 내부 응력 불균형을 유발한다. 넷째, 리튬 금속 전지(lithium metal battery, LMB)에 주로 활용되는 유기 용매 기반의 액체 전해질은 리튬 금속의 지속적 부반응을 야기하며 내부 단락 발생 시 열폭주의 주된 가연원으로 작용한다.⁴ 다섯째, 안정성 및 안전성 측면 외 에너지밀도 향상을 위해서는 단순히 리튬 금속을 음극으로 활용하는 것을 넘어 음극(집전체 포함) 두께 및 무게를 획기적으로 줄일 수 있는 경량화 또한 별도의 도전과제로 부상한다.⁵ 본 특집에서는 리튬 금속의 본질적 한계를 극복하고 고에너지밀도의 가능성 구현 및 안정성과 안전성을 향상하기 위한 고분자 기반 전해질과 음극 구조 설계에 대한 연구 방향을 논의하고자 한다.

Author



송규진

2015 UNIST 에너지공학 및 화학공학부 (학사)
2020 UNIST 에너지공학과 (박사)
2020-2021 포항공과대학교 고분자연구소 (Post-Doc.)
2021-2022 포항산업과학연구원 책임연구원
2022-현재 한국에너지기술연구원 선임연구원

2. 본론

2.1 고분자 전해질 소재

가장 직접적인 해결 전략은 가연성 액체 전해질을 비가연성 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)로 대체하는 것이다. SPE는 고분자 사슬의 분절 운동(segmental motion)을 통해 hopping 방식으로 리튬 이온이 이동하며, 액체 전해질과 달리 가연성이 배제되어 발열 부반응 및 열폭주 위험을 근본적으로 완화한다.⁹ 또한, 고분자의 점탄성 특성에 의해 부피 변화에 따른 음극-전해질 계면의 박리도 다른 고체 전해질 대비 최소화할 수 있다.

2.1.1 Poly(ethylene oxide)(PEO)계 SPE

PEO계 SPE는 ether 결합의 산소와 Li-ion 사이의 강한 배위 결합을 통해 효과적인 이온 용매화를 제공하며 우수한 리튬 염 해리능, 리튬 금속과의 양호한 계면 친화성 덕분에 가장 널리 연구된 SPE 소재이다. 그러나 PEO는 반결정성(semi-crystalline) 고분자로, 결정상이 우세하여 상온에서는 약 10^{-6} S cm⁻¹로 낮은 이온전도도를 보여준다. 이 때문에 약 60 °C 이상에서 10^{-4} S cm⁻¹ 정도의 실용적 이온전도도를 얻을 수 있다. 또한 PEO계 SPE의 산화안정성은 약 4 V 부근으로 제한적이어서 고에너지밀도를 위한 고전압 양극을 활용하는 데 한계가 있다.¹¹

이 때문에 상온 이온전도도를 높이기 위한 복합 설계 전략이 활발히 연구되고 있다. 하나의 사례로 ring-opening polymerization(ROP)으로 합성한 polyoxanorbornene에 PEO 결사슬을 도입한 bottlebrush 형태의 SPE를 들 수 있다.¹² 해당 고분자 소재는 무기 필러나 가소제 없이도 고분자 소재의 화학구조 개질을 통해 상온에서 7.12×10^{-4} S cm⁻¹의 높은 이온전도도를 달성하였다.

또 다른 사례로 PEO 결정성을 억제하기 위한 유기 골격체(covalent organic framework, COF)나 기능성 충전제를 도입하는 전략이 있다. 공유결합성 COF를 도입한 PEO-COF SPE는 COF의 알데하이드기와 TFSI⁻ 음이온 간 상호작용을 통해 transference number(t_+)를 PEO의 0.18에서 0.43으로 향상시키고 리튬 금속 음극의 안정성 또한 개선하였다.¹⁴

이와 같이 PEO계 SPE는 액체전해질 대비 비가연성 및 우수한 계면 친화성을 통해 리튬 금속 음극의 문제를 효과적으로 해결하여 안정성 및 안전성 측면에서 가능성을 보여주었다. 또한, 고분자 소재 복합화를 통해 고질적인 문제인 낮은 이온전도도를 보완하는 사례 연구들도 많이 보고되고 있다. 하지만 여전히 본질적인 고분자 결정성과 낮은 산화 안정성 한계로 고에너지밀도 리튬 금속 전지에 직접 적용하기에는 제약이 있다. 이는 PEO 소재 대체를 위한 다른 전략의 필요성을 시사한다.

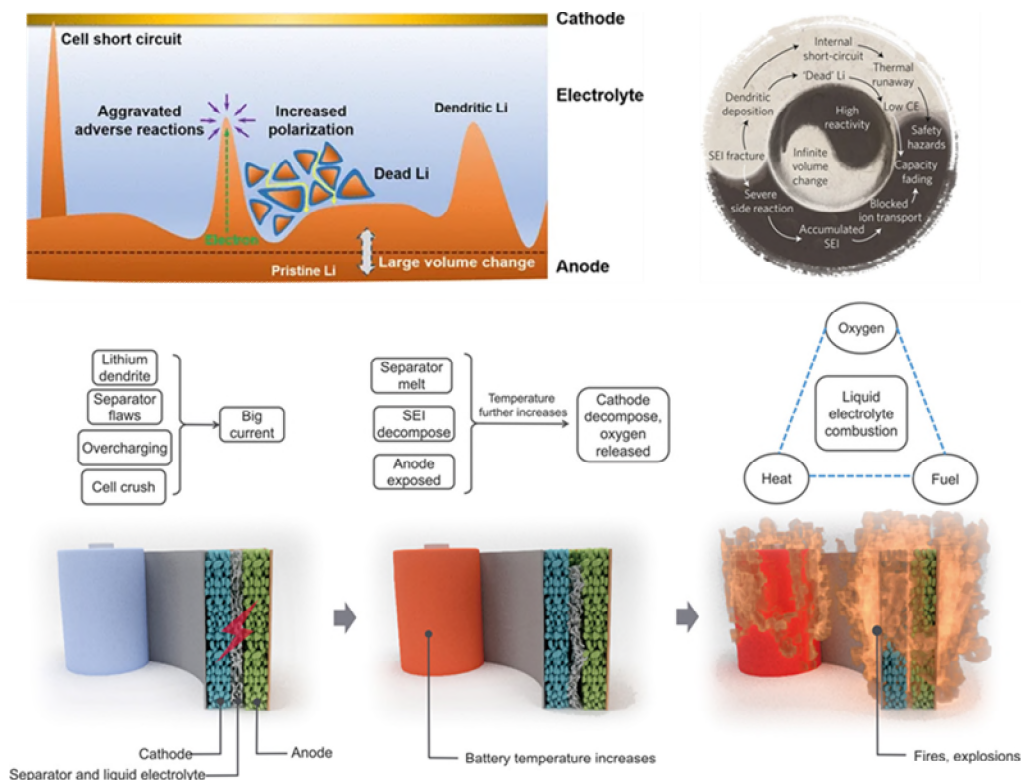


그림 1. 리튬 금속 음극의 본질적 한계로 인한 전기 안정성 및 안전성 문제.⁶⁻⁸

2.1.2 공중합 및 가교형 SPE

PEO계 SPE의 문제점을 극복하기 위해서는 리튬 금속 음극의 부피 변화에 능동적으로 대응하여 열폭주 안전성을 확보함과 동시에 고에너지밀도를 위한 고전압 산화 안정성을 동시에 만족해야 한다. 이를 위해 polyvinylidene fluoride(PVDF), polyacrylonitrile(PAN), polymethyl methacrylate(PMMA), polycarbonate, polysiloxane 등 PEO 대체용 SPE 고분자 소재가 활발히 검토되어 왔다.¹⁵⁻¹⁷ 이들은 일반적으로 PEO 대비 산화 안정성이 우수하여 4.3 V 이상 고전압 양극과의 조합이 용이하지만 오히려 리튬 금속과의 환원 안정성이 부족해 음극 계면에서 문제점이 제기되고 있다. 이러한 trade-off를 극복하고 양·음극 계면 안정성을 구현하기 위해 (i) 가교(crosslinking) 형태의 SPE, (ii) 블록공중합 기반의 SPE, (iii) 리튬 염을 축매로 활용하는 ROP 기반의 SPE, (iv) 다층 구조의 SPE 설계 등 다양한 해결 전략이 제시되고 있다.

고전압 및 리튬 금속 음극 반응 안정성을 동시에 달성한 사례로 Zhang 그룹이 보고한 poly(ester-alt-acetal) (PEA) SPE를 들 수 있다.¹⁸ Glutaric anhydride(GA)와 1,3-dioxane(DOX) 단량체를 LiTFSI, LiPF6 등 Lewis 산성 리튬 염을 축매로 사용해 acetal 산소(-O-CH₂-O-)와 GA의 카보닐 산소(-C(=O)O-) 두 종류의 Li-ion 용매화 사이트가 교번하는 고분자 전해질을 형성한다. 낮은 유리전이온도로 인해 활발한 segmental motion이 가능하며 덕분에 높은 이온전도도와 transference number를 구현할 수 있다. 더 나아가 축매로 활용한 리튬 염의 LiF-rich SEI 형성과 6.0 V에 가까운 높은 산화 전위 안정성을 토대로 고전압 LMB의 장기 수명 특성까지 검증하였다. 이외에도 Archer 그룹은 가교형 고분자 네트워크 SPE로 고전압 안정성과 더불어 안정적인 리튬 금속 전지의 수명 특성을 구현하였다.¹⁹ Poly(ethylene glycol) dimethacrylate(PEGDMA)와 광경화성 가교제, bis(2-methoxyethyl) ether(diglyme)을 혼합하여 UV 광 가교를 통해 SPE를 형성하게 된다. PEGDMA와 Diglyme의 부피 분율에 따라 유리전이온도와 이온전도도 제어가 가능하며 이를 통해 높은 이온전도도를 구현하는

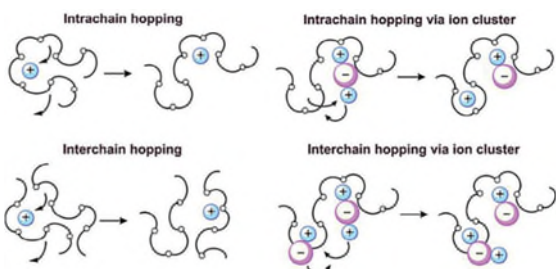


그림 2. 고체 고분자 전해질 내 이온 이동 원리.¹⁰

SPE를 설계할 수 있다. 또한 SPE가 리튬 금속의 성장 속도를 제어하고 안정한 리튬 전착 거동을 유도할 뿐만 아니라 고전압 및 수명 안정성도 구현할 수 있다.

이와 같이 가교와 중합의 전략을 통해 효율적인 SPE 구조를 구현할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한, 안정적인 물성과 전기화학적 특성을 동시에 향상하기 위해 가교 밀도, 결사슬 길이, 블록 비율, 작용기 종류 등 핵심 설계 변수의 세밀한 제어를 통한 효과적인 고분자 화학구조 설계가 중요하다.

2.2 리튬 금속 음극용 고분자 구조 설계

앞서 언급한 SPE 전략을 통해 비가연성 성질을 활용한 전지 열폭주 억제를 통한 안전성 향상과 고전압 및 계면 안정성은 어느 정도 제어가 가능하다. 그러나 리튬 금속 음극이 본질적으로 가지는 전착 시 부피 변화와 전지 팽창으로 인한 안정성 문제 및 고에너지밀도를 위한 셀 단위 경량화 등 핵심 도전과제를 단일 전략으로 완전히 해결하기 어렵다. 따라서 고분자 전해질을 더해 (i) 3D 고분자 호스트, (ii) 경량 고분자 집전체 설계 등 다양한 접근이 활발히 보고되고 있다.

2.2.1 3D 고분자 호스트와 SPE 일체화

리튬 금속 음극의 부피 변화를 흡수하면서 안정한 전착 거동을 유도하기 위한 방안은 전극 내 기공을 설계하여 전착에 따른 부피 변화를 완화하는 것이다. 대표 사례로 polyimide(PI) 나노섬유 3차원 구조체 내 PEO 고분자 매트릭스와 succinonitrile(SN) 유기 가소제의 SPE를 충전하여 일체화할 수 있다.²⁰ PI의 리튬 친화성 작용기를 통해 리튬 성장을 제어하고 기공 내부로 리튬 성장을 유도하여 PI 골격이 덴드라이트 성장을 차단함과 동시에 SPE의 본질적 장점을 통합하여 안정한 리튬 금속 전지를 구성할 수 있게 된다. 가소제 도입을 통해 PEO의 결정성을 저감하여 PEO 대비 높은 이온전도도와 인장 강도 특성을 보이며 장기 수명 안정성도 구현하였다. 이를 통해 단순한 SPE 전략을 넘어 3D 고분자 호스트 도입을 통해 리튬 금속 음극의 문제점에 대한 효과적인 해결 전략 제시가 가능하다.

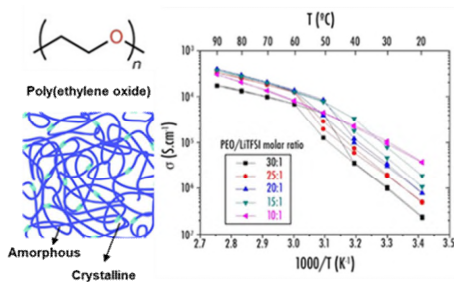


그림 3. PEO 고분자의 화학 및 형상 구조와 온도별 PEO계 고체 고분자 전해질 이온전도도.^{10,13}

2.2.2 경량 고분자 전극 설계

안정성 및 안전성 구현과 더불어 리튬 금속 전지가 가지는 가장 핵심적인 장점인 고에너지밀도를 효과적으로 달성하는 것도 중요하다. 리튬 금속 음극은 흑연 음극 대비 이론 용량이 10배에 달하지만 음극에 배치되는 구리 집전체의 경우 높은 밀도로 인해 리튬 금속 자체의 경량성이 갖는 에너지 밀도 이점을 크게 상쇄한다. 기존 구리 집전체를 대체하고 리튬 금속의 안정성을 확보할 수 있는 집전체 설계는 실용 수준의 리튬 금속 전지를 구현하기 위한 중요한 요소이다. 이를 해결한 대표 사례로 3차원 고분자-탄소 복합 집전체가 보고된 바 있다.²¹ 매트릭스 폴리머로는 리튬 친화성을 갖는 poly(vinyl alcohol)(PVA)를 채택하여 hydroxyl 그룹과 Li-ion의 강한 상호작용을 통해 리튬 전착을 제어하여 안정한 리튬 금속을 제조할 수 있도록 역할을 부여했다. 여기에 carbon black과 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)를 혼입하여 PVA의 절연성을 극복하는 전자 전도 네트워크를 구축하였다. 최종적으로 비용매 유도 상분리(nonsolvent induced phase separation, NIPS) 공정을 통해 PVA-탄소 혼합체로 3차원 이온·전자 전도 구조를 완성하였다.

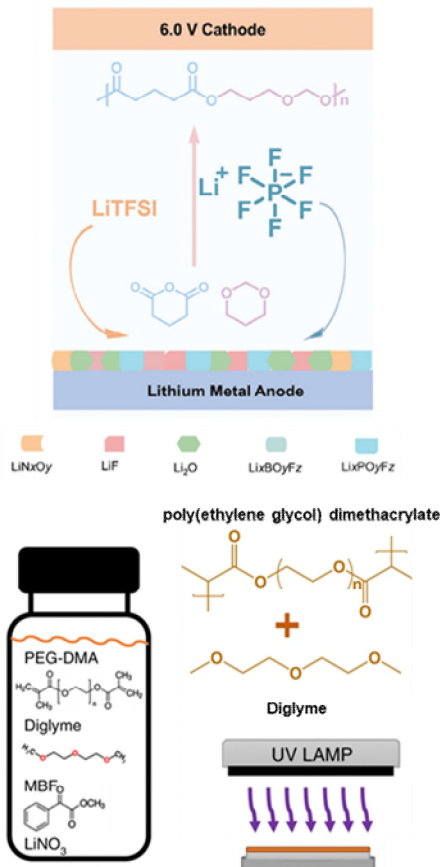


그림 4. 공중합(위)과 가교(아래) 기반의 고체 고분자 전해질 구조 설계 모식도.^{18,19}

이를 통해 안정한 리튬 금속 성장 거동 제어와 수명 특성을 구현했을 뿐만 아니라 셀 단위 무게에서 19.3%를 차지하던 구리 집전체를 4.2%로 낮춰 344 Wh kg⁻¹의 셀 에너지밀도를 달성하였다. 단순히 경량을 넘어 리튬 금속 음극에 적합한 설계 요건을 동시에 충족한다면 에너지밀도와 사이클 수명이 함께 향상됨을 보여주는 사례가 될 수 있다. 이러한 전략은 더 나아가 무음극(anode-free) 구성에서도 적용되어 셀 단위 에너지밀도를 추가로 끌어올리는 보완적 접근이 될 가능성도 충분하다. 또한 본 연구에서는 액체 전해질 환경에서 시연되었으나 hydroxyl 그룹은 보고된 SPE 매트릭스 고분자와 수소 결합 및 고분자 상호화합을 통해 강한 계면 부착이 가능하기에 고분자 전해질을 적용하여 열폭주 안전성 향상까지 해결할 수 있는 통합적인 접근이 될 가능성도 존재한다.

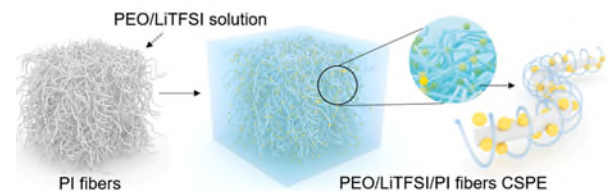


그림 5. 고분자 호스트와 고체 고분자 전해질 통합 설계 모식도.²⁰

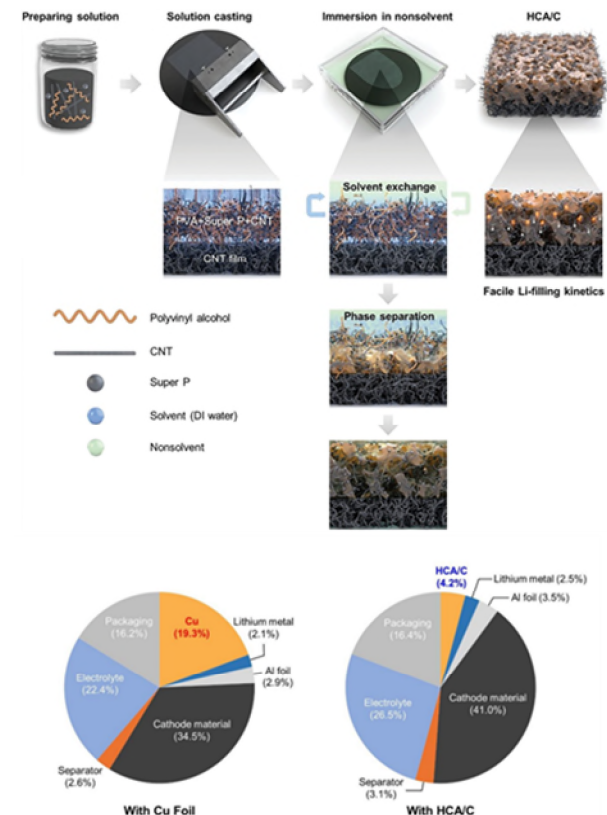


그림 6. 3차원 이온전자전도 고분자 집전체 제조 모식도 및 셀 구성요소별 무게 비율.²¹

3. 결론

본 특집에서는 고에너지밀도 리튬 금속 전지의 안정성과 안전성 관점에서의 본질적 한계를 다섯 도전과제로 정리하고 이를 해결하기 위한 두 가지 전략을 다루었다. 첫째, 고분자 전해질을 통한 해결 전략으로 가장 흔히 활용되는 PEO계 SPE와 열역학적 단점을 보완하기 위한 가교 또는 공중합 기반의 SPE 고분자 소재를 살펴보았다. 둘째, 고분자 전해질과 더불어 효율적으로 리튬 금속 음극을 제어하고 효과적인 리튬 금속 전지를 구현하기 위한 고분자 기반의 전극 설계를 정리하였다. 다수의 연구가 입증하듯 고기능성 고분자 소재를 도입한 리튬 금속전지는 고에너지밀도와 더불어 전지의 안정성과 안전성을 동시에 끌어올리는 효율적인 시스템 중 하나이다.

그럼에도 다중 trade-off의 동시 충족, scale-up 검증 등 상용화 및 연구 전략 관점에서 여전히 과제가 남아있으며 향후 연구 방향은 크게 세 축으로 정리할 수 있다. 첫째, 분자 동역학 및 머신러닝 기반 고분자 후보 발굴의 가속화가 필요하다. 기존 보고된 고분자 구조를 바탕으로 다섯 도전과제를 효과적으로 동시에 해결 가능한 고분자 구조의 이론적 도출과 실험적 구현의 워크플로우가 리튬 금속 전지를 위한 고분자 소재의 핵심이 될 것이다. 둘째, 리튬 금속전지의 동역학을 시간·공간 해상도로 가시화하여 설계된 고분자 구조와 전기화학적 안정성·열적 안전성 간의 인과적 근거를 직접 제공하는 연구의 활성화가 필요하다. 셋째, 상용화를 위해 단순한 셀 단위 성능 구현을 넘어 공정 호환성 및 대면적 양산 검증이 필요하다. 이러한 종합적 관점에서의 해결책이 완성될 경우 다중 요건을 충족하는 핵심 차세대 에너지 저장 시스템으로 적용 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J. Huang, C. Li, D. Jiang, J. Gao, L. Cheng, G. Li, H. Luo, Z.-L. Xu, D.-M. Shin, Y. Wang, Y. Lu, and Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **35**, 2411171 (2025).
2. S. Lee, Y. Lee, W.-J. Song, D.-Y. Han, J. Kang, S. Kim, C. Park, H.-J. Kim, M. Kong, S.-K. Jung, U. Jeong, G. Song, and S. Park, *Energy Storage Mater.*, **73**, 103850 (2024).
3. G. Song, C. Hwang, W.-J. Song, J. H. Lee, S. Lee, D.-Y. Han, H. Kim, H. Park, H.-K. Song, and Soojin Park, *Small*, **18**, 2105724, (2022).
4. H. Ye, Y. Zhang, Y.-X. Yin, F.-F. Cao, and Y.-G. Guo, *ACS Cent. Sci.*, **6**, 661 (2020).
5. J.-M. Kim, H. Jia, K. P. Koirala, D. Liu, A. Simmons, M. H. Engelhard, R. A. Ahmed, Y. Zhang, C. Wang, J.-G. Zhang, and W. Xu, *ACS Energy Lett.*, **9**, 919 (2024).
6. X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, and Q. Zhang, *Chem. Rev.*, **117**, 10403 (2017).
7. D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, **12**, 194 (2017).
8. K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, and Y. Cui, *Sci. Adv.*, **4**, eaas9820 (2018).
9. X. Zhu, Z. Chang, H. Yang, P. He, and H. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 651 (2022).
10. J.-C. Wang, W.-J. Zhou, N. Zhang, P.-F. Wang, and T.-F. Yi, *Energy Fuels*, **38**, 18395 (2024).
11. S. Zhao, Q. Wu, W. Ma, and L. Yang, *Front. Chem.*, **8**, 640 (2020).
12. S. Y. An, X. Wu, Y. Zhao, T. Liu, R. Yin, J.-H. Ahn, L. M. Walker, J. F. Whitacre, and K. Matyjaszewski, *Adv. Sci.*, **10**, 2302932 (2023).
13. A. Maurel, M. Armand, S. Grugeon, B. Fleutot, C. Davoisne, H. Tortajada, M. Courty, S. Panier, and L. Dupont, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070536 (2020).
14. B. Ma, L. Zhong, S. Huang, M. Xiao, S. Wang, D. Han, and Y. Meng, *Molecules*, **29**, 1759 (2024).
15. K. H. Khan, A. Haleem, S. Arwush, A. Shah, and H. Hussain, *RSC Adv.*, **15**, 20629 (2025).
16. N. Zhang, S. Wu, H. Zheng, G. Li, H. Liu, and H. Duan, *Energy Mater.*, **3**, 300009 (2023).
17. C. Fu, M. Iacob, Y. Sheima, C. Battaglia, L. Duchêne, L. Seidl, D. M. Opris, and A. Remhof, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 11794 (2021).
18. J. Guo, X. Liu, Z. Shen, Y. Lv, X. Zhang, C. Zhang, and X. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2405951 (2024).
19. S. Choudhury, S. Stalin, D. Vu, A. Warren, Y. Deng, P. Biswal, and L. A. Archer, *Nat. Commun.*, **10**, 4398 (2019).
20. Y. Li, Z. Fu, S. Lu, X. Sun, X. Zhang, and L. Weng, *Chem. Eng. J.*, **440**, 135816 (2022).
21. D.-Y. Han, S. Kim, S. Nam, G. Lee, H. Bae, J. H. Kim, N.-S. Choi, G. Song, and S. Park, *Adv. Sci.*, **11**, 2402156 (2024).