

고체전지용 고분자 전해질의 이온 전도성 및 계면 안정성 균형 설계

Balancing Ionic Conductivity and Interfacial Stability in Polymer Electrolytes for Solid-State Batteries

김준서 · 조혜령 · 김용민 | Jun Seo Kim · Hye Ryeong Cho · Yong Min Kim

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

1. 서론

전기차, 소형 드론 및 휴대용 전자기기와 같은 기술이 발전함에 따라, 에너지 저장장치에는 높은 에너지 밀도와 우수한 안전성이 동시에 요구되고 있다. 현재 리튬이온전지는 가장 널리 사용되는 에너지 저장 기술이지만, 가연성 유기 액체 전해질로 인한 누액, 열폭주, 화재 및 폭발 위험을 완전히 배제하기 어렵다. 또한 리튬 금속 음극을 적용할 경우 반복적인 Li plating/stripping 과정에서 리튬 덴드라이트가 성장하여 내부 단락, 낮은 coulombic efficiency 및 수명 저하를 유발할 수 있다.¹ 이러한 한계를 극복하기 위해 고체 전해질 기반 전고체 전지(all-solid-state battery)가 차세대 전지 기술로 연구되고 있다. 전고체전지는 액체 전해질 기반 전지의 안전성 문제를 완화하고, 리튬 금속 음극 및 고전압 양극의 적용을 통해 에너지밀도 향상을 기대할 수 있다. 그중 고분자 전해질은 유연성, 경량성, 전극과의 우수한 접촉성, 조성 및 분자구조 설계 자유도를 바탕으로 전고체전지용 핵심 소재로 주목받고 있다.² 그러나 고분자 전해질에서 높은 이온전도도와 안정한 전극 계면을 동시에 확보하는 것은 여전히 중요한 과제이다. 저결정화, 고분자 연화(plasticization), 고염 농도화 등 이온 전도도 향상 전략은 전해질의 반응성을 증가시켜 계면 열화를 촉진할 수 있다.³ 반대로 높은 가교밀도, 결정성 향상 또는 강한 이온-고분자 상호작용은 계면 안정성과 기계적 강도에는 유리하지만 Li^+ 이동을 제한할 수 있다. 따라서 차세대 고체전지용 고분자 전해질은 전도성과 계면 안정성 사이의 trade-off를 완화할 수 있는 분자 및 계면 설계가 필요하다. 본 특집에서는 ether기, siloxane기, ionic기, zwitterionic기 등 다양한 기능성 작용기가 고분자 전해질의 이온 수송, 전극 계면 안정성 및 전기화학적 성능에 미치는 영향을 중심으로 최근 연구 동향을 정리한다. 또한 고분자-염 상호작용, 계면 제어, 가교화 전략을 함께 다룸으로써 리튬 금속 기반 전고체전지용 고분자 전해질의 설계 방향과 향후 연구 과제를 제시하고자 한다.

Author



김준서
2026-현재 전북대학교 화학공학부 (학사과정)



조혜령
2026-현재 전북대학교 고분자나노학과 (학사과정)



김용민
2019 서울시립대학교 화학공학과 (학사)
2024 서울시립대학교 화학공학과 (박사)
2026 Stanford University (Post-Doc.)
2026-현재 전북대학교 화학공학부 조교수

2. 본론

2.1 고분자 전해질의 이온수송 메커니즘

고체전지용 고분자 전해질에서 Li^+ 수송은 액체 전해질에서의 자유 확산과 달리, 고분자 사슬의 극성 작용기와 Li^+ 사이의 반복적인 배위 및 해리 과정에 의해 이루어진다. 대표적으로 PEO 기반 전해질에서는 Li^+ 가 에테르 산소와 배위 결합을 형성하고, 고분자 사슬의 국소적인 분절 운동에 따라 배위 환경을 바꾸며 이동한다.⁴ 따라서 낮은 유리전이 온도(T_g), 높은 자유부피, 낮은 결정성, 유연한 결사슬 구조는 Li^+ 의 배위 교환을 촉진하여 이온 이동도를 향상시키는 데 유리하다.

다만 고분자 전해질의 이온전도도는 사슬 운동성만으로 결정되지 않는다. 실제 전도도는 이동 가능한 자유 이온의 수, 이온쌍 또는 이온 클러스터 형성 정도, Li^+ 와 고분자 작용기 사이의 결합 세기, 그리고 이온이 이동할 수 있는 미세구조적 경로에 의해 함께 좌우된다. 고분자와 Li^+ 의 상호작용이 너무 약하면 리튬염 해리가 충분하지 않아 자유 Li^+ 농도가 낮아질 수 있고, 반대로 상호작용이 지나치게 강하면 Li^+ 가 특정 배위 자리에 묶여 이동성이 감소할 수 있다.⁵ 따라서 고분자 전해질 설계에서는 Li^+ 를 안정적으로 용매화하면서도 빠른 배위 교환이 가능한 적절한 고분자-이온 상호작용을 구현하는 것이 중요하다.

또한 총 이온전도도가 높더라도 음이온 이동의 기여가 크면 실제 전지 반응에 필요한 Li^+ 수송은 제한될 수 있다. 특히 리튬 금속 음극에서는 불균일한 Li^+ flux가 덴드라이트 성장, dead Li 형성, 계면 공극 발생의 원인이 될 수 있으므로, 높은 이온전도도와 함께 높은 Li^+ transference number를 확보하는 것이 중요하다. 최근에는 이러한 관점에서 전해질

내 음이온 이동성을 조절하는 첨가제 설계도 제안되고 있다. 예를 들어, 양전하성 작용기를 갖는 이온성 고분자 첨가제는 리튬염의 PF_6^- 음이온과 상호작용하여 음이온 이동을 제한하고, Li^+ 해리를 촉진함으로써 Li^+ transference number를 향상시킬 수 있다(그림 1).⁶ 실제로 poly[(3-acryloylamidopropyl)trimethylammonium][bis(trifluoromethane sulfonyl)imide](PAATFSI) 첨가 전해질은 비이온성 poly(N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamide)(PDA) 첨가 전해질에 비해 약 3배 높은 Li^+ transference number를 나타냈다(0.61 vs. 0.20). 이러한 접근은 단순히 벌크 이온 전도도를 높이는 것과 달리, Li^+ 가 실제 전극 반응에 기여하는 비율을 높이고 농도분극을 완화할 수 있다는 점에서 의미가 있다.

그러나 Li^+ 수송 특성을 향상시키는 전략이 곧바로 안정한 전극 계면을 보장하는 것은 아니다. 낮은 T_g , 높은 자유부피, 유연한 사슬 구조는 Li^+ 의 배위 교환에는 유리하지만, 동시에 전해질의 탄성률과 치수 안정성을 저하시킬 수 있다.⁷ 또한 리튬 금속 음극에서는 반복적인 Li plating/stripping 과정에서 계면 형상이 변화하고, 국소적인 전류 집중이 Li filament 성장을 유도할 수 있다. 따라서 고분자 전해질은 이온수송에 필요한 국소적 유연성과 계면 변형 및 dendrite 성장을 억제할 수 있는 기계적 지지력을 동시에 가져야 한다. 결과적으로 고체전지용 고분자 전해질의 설계는 단일 물성의 극대화가 아니라, 이온수송과 전극 계면 안정성 사이의 균형을 정밀하게 제어하는 방향으로 이루어져야 한다.

2.2 단일 이온전도성 고분자 전해질

일반적인 고분자 전해질에서는 Li^+ 와 음이온이 모두 이동한다. 이 경우 총 이온전도도가 높더라도 실제 전극

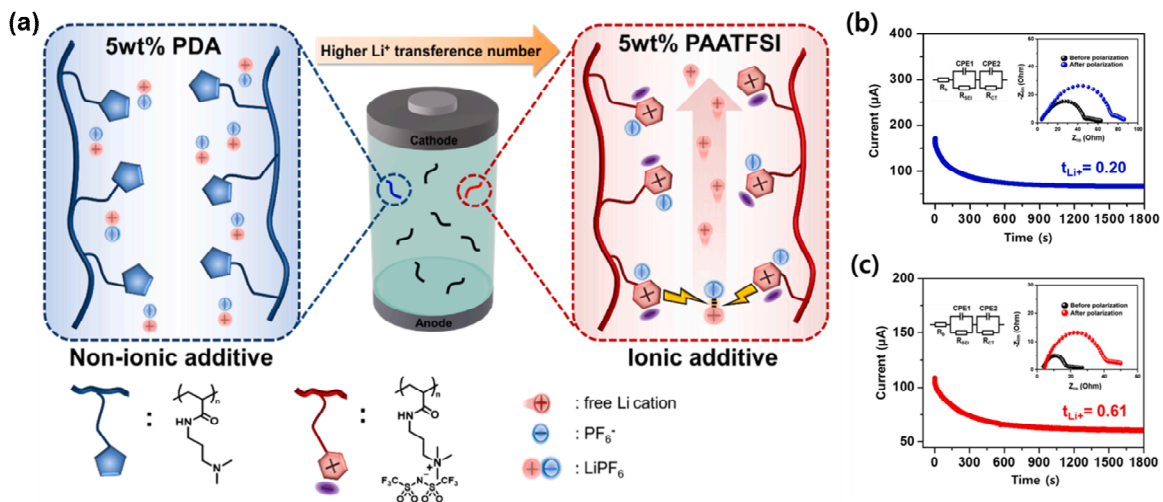


그림 1. (a) 이온성 PAATFSI 첨가제의 효과를 나타낸 모식도와 (b) 비이온성 및 (c) 이온성 첨가제를 포함한 전해질을 적용한 Li/Li 대칭셀의 chronoamperometry 곡선과 Nyquist plot.

반응에 직접 기여하는 Li^+ 이동 비율은 제한될 수 있으며, 충방전 과정에서 음이온 이동에 따른 농도분극과 계면 이온 농도 불균일성이 발생할 수 있다. 이러한 문제를 완화하기 위한 대표적인 접근이 단일 이온전도성 고분자 전해질 (single-ion conducting polymer electrolyte)이다.⁸

단일 이온전도성 전해질은 음이온을 고분자 주쇄 또는 결사슬에 고정하거나 강한 상호작용을 통해 이동성을 제한함으로써 Li^+ 를 주된 이동 이온으로 활용하도록 설계된다.⁷ 이를 통해 Li^+ transference number를 높이고, 리튬 금속 음극에서 보다 균일한 Li^+ flux를 유도할 수 있으며, 결과적으로 농도분극 완화, 덴드라이트 성장 억제 및 장기 사이클 안정성 향상에 기여할 수 있다.

그러나 음이온 고정은 전체 이온전도도 저하를 동반하기 쉽다. 이동 가능한 이온 종의 수가 줄어들 뿐 아니라, 고정 음이온과 Li^+ 사이의 상호작용이 지나치게 강할 경우 Li^+ 이동이 제한될 수 있기 때문이다. 따라서 단일 이온전도성 전해질의 핵심은 음이온을 고정하는 것 자체가 아니라, 고정된 음이온 주변에서 Li^+ 가 낮은 에너지 장벽으로 이동할 수 있는 동적 배위 환경을 형성하는 데 있다. 이를 위해 전하가 분산된 고정 음이온 구조, 유연한 spacer, 약한 배위성 작용기, 고유전율 매트릭스 및 Li^+ solvating side chain을 함께 설계하는 접근이 중요하다.

최근 polysiloxane 기반 단일 이온전도성 고분자 전해질은 이러한 trade-off를 완화할 수 있는 사례로 보고되었다 (그림 2).⁹ Polysiloxane 주쇄는 낮은 T_g 와 높은 사슬 유연성을 가지므로 Li^+ 이동에 필요한 분절 운동을 제공할 수 있으며,

동시에 Si-O 기반 주쇄의 열적·화학적 안정성은 전해질 안정성 향상에 기여할 수 있다. 특히 고정 음이온을 갖는 polysiloxane ionomer에 organic carbonate를 도입하면, carbonate 분자가 Li^+ 의 추가 배위 자리이자 plasticizer로 작용하여 고정 음이온 사이의 Li^+ 이동을 보조할 수 있다. 실제로 polysiloxane 전해질은 20 °C에서 0.41 mS cm⁻¹의 이온전도도와 0.96의 높은 Li^+ transference number를 나타냈다.

2.3 고유전율 및 Zwitterionic 고분자 설계

단일 이온전도성 전해질이 음이온 이동을 제한하여 Li^+ 선택성을 높이는 접근이라면, 고유전율 및 zwitterionic 고분자 설계는 리튬염 해리와 국소 이온환경을 조절하여 이동 가능한 Li^+ 의 농도와 이동성을 향상시키는 전략이다. 유전율이 높은 고분자 환경에서는 Li^+ 와 음이온 사이의 정전기적 인력이 약화되어 이온쌍 형성이 감소할 수 있다. 이에 따라 nitrile, carbonate, sulfone, phosphonate와 같이 높은 극성 또는 큰 쌍극자 모멘트를 갖는 작용기들이 고분자 전해질에 도입되어 왔다.¹⁰

이러한 고유전율 작용기는 자유 이온 농도를 증가시킬 뿐 아니라, 작용기의 종류와 배치에 따라 Li^+ solvation 구조, 이온쌍 형성 정도, 고분자 사슬의 분절 운동성 및 계면 이온 분포에도 영향을 미친다. 따라서 고유전율 고분자 설계는 단순한 bulk conductivity 향상 전략이 아니라, 전해질 내부와 계면에서 Li^+ 수송 환경을 함께 제어하는 분자 설계 전략으로 이해할 수 있다.

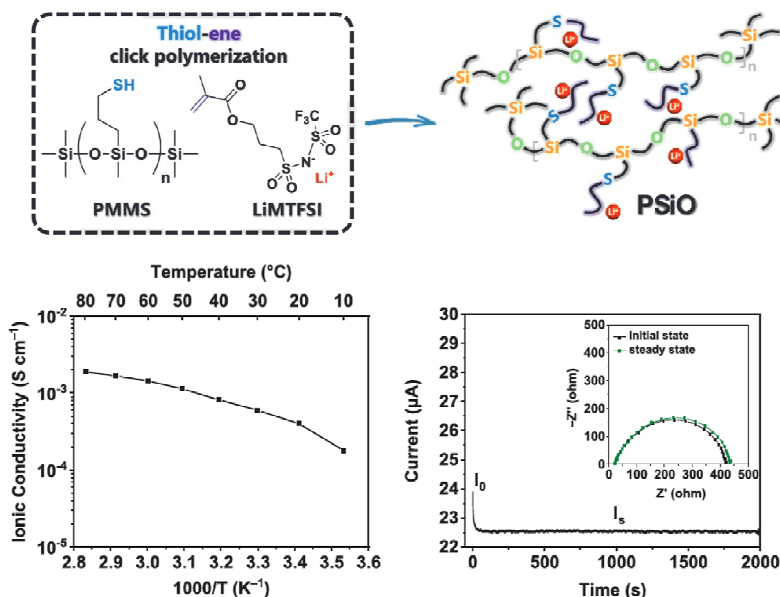


그림 2. Thiol-ene 클릭 중합을 이용한 siloxane 기반 anionic 고분자 합성 모식도 및 이를 활용한 고체전지의 이온전도도와 Li^+ transference number.

특히 zwitterionic 고분자는 하나의 반복 단위 또는 결사슬 내에 양전하와 음전하를 동시에 포함하기 때문에 강한 국소 전기장을 형성할 수 있다. 이러한 내부 전하 구조는 리튬염 해리를 촉진하고 음이온 이동성을 낮추며, Li^+ 의 상대적 이동성을 향상시키는 데 활용될 수 있다.⁹ 또한 전극 계면에서 Li^+ flux를 보다 균일하게 만들어 리튬 금속 음극의 계면 안정성 향상에도 기여할 수 있다.

최근 보고된 PEG 기반 zwitterionic fluorinated solid-state polymer electrolyte는 이러한 설계 개념을 잘 보여준다 (그림 3a).¹¹ Zwitterionic 작용기의 양전하성 부분은 전해질 내 음이온 이동을 억제하여 Li^+ transference number를 높이고, 음이온 축적에 따른 농도분극을 완화할 수 있다. 그 결과 리튬 금속 표면에서 Li^+ flux가 보다 균일해지고, 불균일한 Li deposition 및 덴드라이트 형성이 억제된다. 또한 fluorinated ethylene carbonate(FEC)와 같은 fluorinated additive는 리튬 금속 표면에서 F-rich SEI 형성을 유도하여 계면 안정성을 추가로 향상시킬 수 있다. 따라서 zwitterionic 고분자 설계는 이온수송 제어와 계면 안정화가 동시에 요구되는 리튬 금속 전지용 고분자 전해질에서 유용한 접근으로 볼 수 있다.

그러나 고유전율 또는 zwitterionic 구조를 과도하게 도입하는 것이 항상 유리한 것은 아니다. 강한 dipole-dipole interaction 또는 ionic interaction은 고분자 사슬의 운동성을 낮추고 T_g 를 증가시켜 상온 이온전도도를 저하시킬 수 있다. 또한 전하를 가진 작용기가 고분자 주쇄에 조밀하게 배치되면 Li^+ 가 특정 이온성 site에 포획되어 이동성이 감소할

수 있다. 따라서 이 전략의 핵심은 극성 작용기의 함량을 늘리는 것이 아니라, 작용기의 위치, 밀도, spacer 길이 및 주변 고분자 사슬의 유연성을 정밀하게 조절하는 데 있다.

결과적으로 고유전율 및 zwitterionic 고분자 설계는 높은 이온 해리 능력과 빠른 국소 운동성을 동시에 구현해야 한다. 이를 위해 극성 작용기를 유연한 side chain에 배치하거나, low T_g backbone과 결합하거나, 미세상분리 구조를 통해 이온전도성 영역과 기계적 지지 영역을 분리하는 전략이 필요하다.

2.4 가교형 및 동적 네트워크 전해질

앞선 절들이 Li^+ 선택적 수송, 리튬염 해리, 고분자-이온 상호작용 제어에 초점을 둔다면, 가교형 및 동적 네트워크 전해질은 이온수송 향상 과정에서 약화될 수 있는 기계적 안정성과 계면 접촉성을 보완하는 전략이다. Li^+ 이동을 촉진하기 위해 사슬 운동성을 증가시키거나 유연한 구조를 도입하면 전해질의 치수 안정성이 저하될 수 있으므로, 고분자 전해질은 국소적 유연성과 거시적 기계적 지지력을 함께 가져야 한다.

가교 네트워크(crosslinked network)는 이러한 요구를 충족시키기 위한 대표적인 구조 설계 전략이다. 고분자 사슬 사이에 가교점을 도입하면 전해질의 형태 안정성이 향상되고, 장시간 구동 중 발생할 수 있는 creep이나 과도한 변형을 억제할 수 있다.¹² 특히 고분자 전해질의 경우 가교 구조는 액체 성분의 누출을 방지하고 전극과의 접촉을 유지하는 데 도움을 준다. 또한 리튬 금속 음극에서는 Li

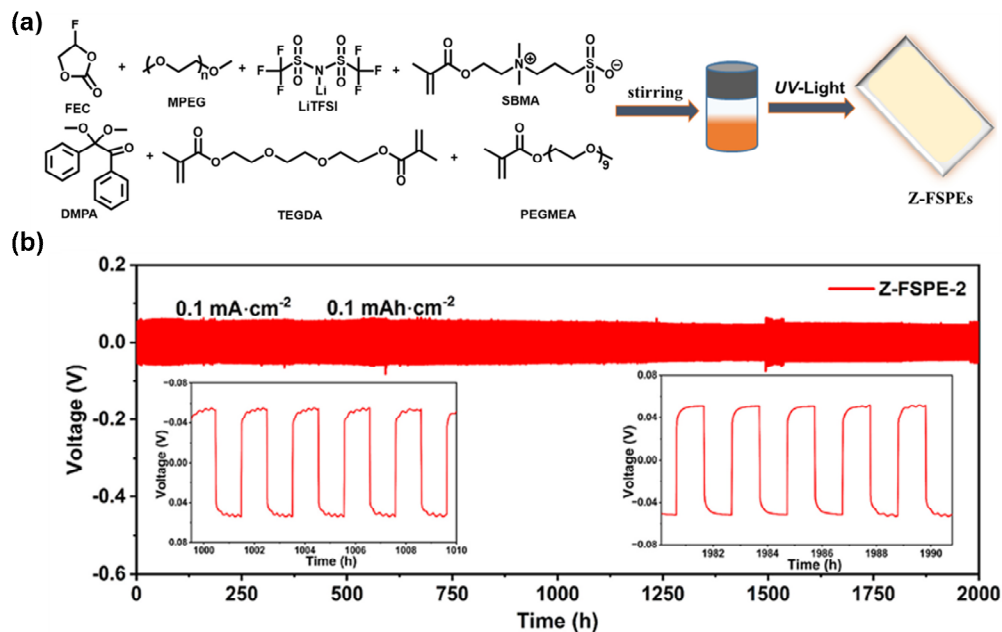


그림 3. (a) Zwitterionic 기반 고체 전해질의 합성 모식도 및 (b) 0.1 mA cm⁻²의 일정 전류밀도 조건에서의 Li/Li 대칭셀 전압 곡선.

plating/stripping 과정에서 계면 형상이 지속적으로 변화하므로, 전해질의 기계적 지지력과 계면 접착성은 균일한 Li 석출과 장기 사이클 안정성 확보에 중요한 역할을 한다.

예를 들어, zwitterionic poly(SBMA)와 FEC를 함께 도입한 가교형 고분자 전해질은 Li 대칭셀에서 0.1 mA cm^{-2} 조건에서 약 2,000시간 동안 안정적인 Li plating/stripping 거동을 나타낸 바 있다(그림 3b).¹¹ 이러한 안정성은 zwitterionic poly(SBMA)가 전해질-음극 계면에서 음이온 분포를 조절하여 농도분극을 완화하고, FEC가 LiF-rich SEI 형성을 유도하여 덴드라이트 성장을 억제하기 때문으로 해석된다.

그러나 가교도가 높을수록 항상 유리한 것은 아니다. 지나치게 높은 가교 밀도는 고분자 사슬의 분절 운동을 제한하고, Li⁺의 배위 교환과 이동을 방해할 수 있다. 따라서 가교형 고분자 전해질에서는 전체 네트워크가 충분한 형태 안정성을 제공하면서도, Li⁺가 이동하는 국소 영역에서는 유연한 배위 환경과 연속적인 이온 이동 경로가 유지되도록 설계해야 한다. 최근에는 이러한 한계를 보완하기 위해 영구적인 공유결합 가교뿐 아니라 동적 결합을 활용한 네트워크 전해질이 주목받고 있다. 수소결합, 이온결합, 금속-리간드 배위결합, Diels-Alder 반응과 같은 가역 공유결합, boronic ester 결합 및 host-guest 상호작용 등은 외부 응력이나 계면 손상에 따라 결합의 해리와 재형성이 가능하다.¹¹ 이러한 동적 네트워크는 평상시에는 전해질의 기계적 안정성을 유지하면서도, 충방전 과정에서 발생하는 계면 균열, void 형성, 접촉 손실에 대응하여 구조를 재배열할 수 있다.

결과적으로 가교형 및 동적 네트워크 전해질의 핵심은 전해질을 단순히 단단하게 만드는 것이 아니라, 이온수송과 계면 안정성이 서로 다른 길이척도에서 조화롭게 작동하도록 구조를 설계하는 데 있다. 이러한 관점에서 self-adaptive 또는 self-healing 기능을 갖는 동적 네트워크 전해질은 고체전지용 고분자 전해질의 유망한 설계 방향으로 평가된다.

3. 결론

고체전지용 고분자 전해질은 우수한 가공성, 유연한 구조 설계 가능성, 전극과의 양호한 접촉성으로 인해 리튬 금속 기반 전고체전지의 핵심 소재로 주목받고 있다. 그러나 실제 전지 구동에서는 높은 벌크 이온전도도만으로 충분하지 않으며, Li⁺ 선택적 수송, 전극 계면 안정성, 기계적 내구성 및 장기 사이클 안정성이 함께 요구된다.

고분자 전해질에서 Li⁺ 수송은 고분자 사슬의 분절 운동, 리튬염 해리도, 고분자-이온 상호작용 및 미세구조에 의해 복합적으로 결정된다. 따라서 사슬 운동성을 높여 이온전도도를 향상시키는 전략은 기계적 안정성 저하를 동반할 수 있고, 반대로 가교 구조나 강한 고분자-이온 상호작용은 계면

안정성을 높이는 대신 Li⁺ 이동성을 제한할 수 있다. 결국 고분자 전해질 설계의 핵심은 특정 물성의 극대화가 아니라, 이온전도도와 전극 계면 안정성 사이의 균형을 조절하는 데 있다.

이를 위해 단일이온전도성 고분자 전해질, 고유전율 및 zwitterionic 고분자, 가교형·동적 네트워크 전해질 등 다양한 설계 전략이 제안되고 있다. 이들 전략은 각각 Li⁺ transference number 향상, 리튬염 해리 및 국소 이온환경 제어, 계면 접촉성 확보와 같은 역할을 수행한다. 향후 연구에서는 벌크 전도도 중심의 평가를 넘어 Li⁺ flux 균일성, SEI/CEI 조성, 계면저항 변화, Li plating/stripping 안정성 등을 통합적으로 고려해야 한다. 결론적으로 고체전지용 고분자 전해질은 빠른 Li⁺ 수송과 안전한 전극 계면을 동시에 구현하는 다기능성 소재 설계로 발전해야 한다.

참고문헌

1. L. Peng, D. L. Mauzerall, Y. D. Zhong, and G. He, *Nat. Commun.*, **14**, 4858 (2023).
2. W. Zhang, V. Koverga, S. Liu, J. Zhou, J. Wang, P. Bai, S. Tan, N. K. Dandu, Z. Wang, F. Chen, J. Xia, H. Wan, X. Zhang, H. Yang, B. L. Lucht, A.-M. Li, X.-Q. Yang, E. Hu, S. R. Raghavan, A. T. Ngo, and C. Wang, *Nat. Energy*, **9**, 386 (2024).
3. L. Du, G. Xu, C. Sun, Y.-H. Zhang, H. Zhang, T. Dong, L. Huang, J. Ma, F. Sun, C. Li, X. Zhuang, S. Zhang, J. Li, B. Xie, J. Wang, J. Zhao, J. Ju, Z. Hu, F.-H. Chang, C.-Y. Kuo, C.-T. Chen, A. Hilger, I. Manke, S. Dong, and G. Cui, *Nat. Commun.*, **16**, 2979 (2025).
4. Z. G. Xue, D. He, and X. L. Xie, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19218 (2015).
5. G.-R. Zhu, Q. Zhang, Q.-S. Liu, Q.-Y. Bai, Y.-Z. Quan, Y. Gao, G. Wu, and Y.-Z. Wang, *Nat. Commun.*, **14**, 4617 (2023).
6. D. E. Goo, G. R. Lee, S. H. Hong, and H. C. Moon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **132**, 546 (2024).
7. 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).
8. X. Zhan, J. Zhang, M. Liu, J. Lu, Q. Zhang, and F. Chen, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 1685 (2019).
9. H.-P. Liang, M. Zarrabeitia, Z. Chen, S. Jovanovic, S. Merz, J. Granwehr, S. Passerini, and D. Bresser, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2200013 (2022).
10. Z. Wang, W. Ding, X. Wang, Y. Wang, Y. Jin, R. Liu, and Y. Wu, *Mater. Today Chem.*, **49**, 103102 (2025).
11. M. Yang, M. Huo, X. Li, B. Song, B. Yuan, and W. Zhang, *Chem. Eng. J.*, **524**, 169565 (2025).
12. X. Deng, J. Chen, X. Jia, X. Da, Y. Zhao, Y. Gao, Y. Gao, X. Kong, S. Ding, and G. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **63**, e202410818 (2024).