

전고체 전지용 기능성 고분자 전해질 연구

Functionalized Polymer Material Research for All-Solid-State Battery Electrolyte

김기환 · 강지형 | Gihwan Kim · Jiheong Kang

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology (KAIST),
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
E-mail: jiheongkang@kaist.ac.kr

1. 서론

스마트폰, 노트북 등 소형 전자기기의 수요 증가와 더불어 내연기관을 대체하기 위한 전기자동차의 보급으로 인해 충·방전을 통하여 에너지를 저장 및 활용할 수 있는 이차전지에 관한 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 현재 이차전지 중 가장 많이 보급되며 대표적으로 사용되는 이차전지는 리튬이온전지이다. 리튬이온전지에 보편적으로 사용되는 전해질의 형태는 액체 전해질이며, 액체 전해질은 휘발성 및 인화성이 높은 유기 용매 기반의 액체 전해질로 구성되어 있다. 하지만 인화성 유기 용매 기반의 액체 전해질을 사용하는 경우 화재, 폭발 등의 안정성 문제가 있어 장기적으로 사용가능하기엔 한계가 있어, 전기차의 화재 사고 등 리튬이온전지의 안전 문제와 안정성에 대한 중요성이 지속적으로 주목받고 있다.¹ 또한, 액체 전해질은 높은 작동 전압에서 구동되기 어렵고 반응성이 높은 리튬 금속 전극을 사용할 경우 불안정한 SEI(solid electrolyte interphase) 층을 형성함과 동시에 분리막의 손상을 일으키는 리튬 수지상(dendrite)의 성장을 초래한다.²

이처럼 액체 전해질을 이용한 리튬이온전지 시스템의 안정성 문제가 주목받으며, 시장 확대가 예상되는 전기자동차 혹은 전력저장 시스템에 안정적으로 적용할 수 있는 차세대전지 기술개발은 필수적이다. 차세대전지 중 전고체전지는 기존 가연성 액체 전해질을 고체 전해질로 대체하기에 기존 리튬이온전지 시스템을 그대로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 외부 충격에 따른 화재 및 폭발 위험이 현저히 감소해 안정성이 증가하는 장점이 있다. 또한, 고체 전해질을 사용할 경우 리튬이온전지의 전극 물질 중 이론 용량이 제일 높은 리튬 금속을 전극으로 사용할 시 형성되는 수지상을 억제할 수 있어 리튬 금속 전극 적용을 통해 고에너지밀도 및 고안정성을 가진 전고체 전지 구현이 가능하다.

고체 전해질 소재 중 고분자 전해질 소재의 경우 물리적/기계적 특성과 안정성을 향상시킬 수 있는 동시에 높은 가공성을 가지고 있어 다양한 용도와 공정에 적용가능한 장점³으로 주목받고 있다. 이와 더불어 리튬이온 전지뿐만 아니라 리튬 금속을 이용한 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지 등 다양한 차세대 전지 시스템에도 동일하게 적용될 수 있는 활용성 또한 장점이다. 고분자 전해질 소재는 이러한 다양한 장점을 기반으로 다양한 기능성 고분자를 이용한 고분자 전해질 소재에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Author



김기환

2017

2017-현재

한국과학기술원
생명화학공학과 (학사)
한국과학기술원 신소재공학과
(석박사 통합과정)



강지형

2012

2017

2017-2019
2020-현재

서울대학교 화학과 (학사)
The University of Tokyo Chemist
and Biotechnology (박사)
Stanford University (Post-Doc.)
한국과학기술원 신소재공학과 조교수

본 총설에서는 고분자 소재의 다양한 작용기 개질을 통해 물리, 화학적 특성을 개선하고 이러한 기능성 고분자 소재를 전고체 전지용 고분자 전해질에 적용한 연구 결과 사례들을 중점적으로 소개하려 한다. 이를 통해 리튬 금속 기반 전고체 전지용 고분자 전해질 소재의 최근 연구 동향에 대한 이해를 돕고자 한다.

2. 본론

2.1 고분자 전해질 소재의 특징

고분자 전해질의 경우 리튬염(lithium salt)이 그림 1과 같은 다양한 종류의 고분자 매트릭스(poly(ethylene oxide)(PEO), polyacrylonitrile(PAN), polyvinylidene fluoride(PVDF), poly(methyl metacrylate)(PMMA) 등) 내에 해리된 형태로 전해질이 구성되어 있다. 고분자 전해질의 경우 기존에 사용되었던 액체 전해질과 달리 낮은 가연성과 더불어 다양한 가공이 가능하며 액체 전해질에 비해 진동, 충격 및 기계적 변형에 대한 내구성이 높다.³ 특히 고분자 전해질의 높은 유연성은 최근 각광받는 웨어러블 전자 기기의 주요 부품으로 적용 가능하다는 장점을 가질 수 있다.

또한 고분자 전해질의 경우 다른 무기물(황화물계, 산화물계) 기반 고체 전해질 보다 높은 전극-전해질 계면 안정성을 가져 계면 전하 전달 저항을 감소시킬 수 있고,⁵ 전극과의 우수한 접착성으로 전극의 부피 팽창을 억제할 수 있는 특징을 가진다.

하지만 대부분의 고분자 전해질은 액체 전해질 및 무기물 기반 고체 전해질보다 낮은 이온전도성($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$)을 가지는 문제점⁶이 있으며 실제 리튬 전지에 적용되기 위해선 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 높은 이온전도도를 가져야 한다.

고분자 전해질 중인 가장 널리 알려지며 오랫동안 연구가 진행된 PEO 고분자 전해질의 경우 리튬 이온이 고분자 전해질 내에서 어떤 방식을 통해 이동하는지에 대한 메커니즘이 제시되었다. PEO 고분자 전해질의 경우 고립된 전자쌍을 제공할 수 있는 산소 원자를 다량 포함하고 있기 때문에 리튬 이온과 PEO 고분자 사슬이 약한 결합의 복합체를 형성하고

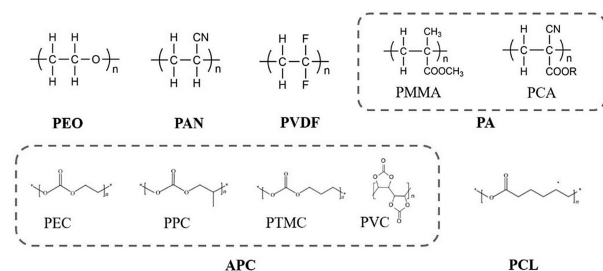


그림 1. 고분자 전해질에 사용되는 대표적인 고분자 매트릭스의 예시와 화학적 구조.⁴

비정질의 PEO 고분자 사슬의 유연한 이동을 통해 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있다. 이러한 구조를 통해 리튬 이온은 PEO 고분자 사슬에 존재하는 산소와 약한 결합이 생성 및 제거되는 과정에서 그림 2와 같이 사슬 내 혹은 사슬 간의 이동(hopping)을 통해 이온 전달이 진행된다.⁷

2.2 자가 치유 특성 작용기를 이용한 고분자 전해질 소재 연구

리튬이온전지의 충방전 과정 중 고분자 전해질 소재의 변형과 균열이 생길 경우 양극(cathode) 전극과 음극(anode) 전극이 서로 접촉하는 쇼트(short) 현상이 발생한다. 쇼트 현상이 발생하면 의도치 않은 과전류가 흐르게 되고 이로 인해 발생하는 발열 문제가 화재를 발생시킬 수 있다. 이러한 안전 문제를 극복할 수 있는 방법으로 내재적인 자가 치유 성질(intrinsic self-healing)을 가진 기능성 고분자를 고분자 전해질로 적용하는 연구가 최근 보고되고 있다.⁸⁻¹¹ 자가 치유 성질을 가진 고분자 전해질 소재의 경우 외부의 충격, 리튬 수지상 형성 등의 이유로 고분자 전해질 소재의 균열이 생겨도 빠르게 균열 부분을 자가 치유 성질로 회복하여 쇼트 현상이 일어나는 것을 방지할 수 있기에 자가 치유 특성을 가지는 작용기를 도입해 생성한 기능성 고분자를 리튬금속 전지의 고분자 전해질 소재로 적용하면 전지의 안정성을 확보할 수 있다.

이와 관련된 연구 사례로 자가 치유 성질의 대표적인 작용기인 ureido-pyrimidinone(UPy) 작용기를 포함한 고분자 전해질이 보고된 바 있다.¹⁰ 해당 연구진은 우수한 전기화학적 특성을 가진 PEG(polyethylene glycol) 고분자 소재와 더불어 UPy 작용기를 도입해 안전성을 가진 자가 치유 고분자 전해질 소재(PEG-UPy)를 개발하였다(그림 3). PEG-UPy의 고분자 네트워크에서 PEG로 구성된 결사슬(side chain)은 우수한 이온 전도성을 가졌으며, UPy 작용기의 수소 결합에 의해 동적 가교(dynamic cross-linking)를 구현하여 자가 치유 성질을 가지도록 하였다. 생성된 PEG-UPy 자가치유 고분자 전해질의 경우 60 °C에서 $1.1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 까지

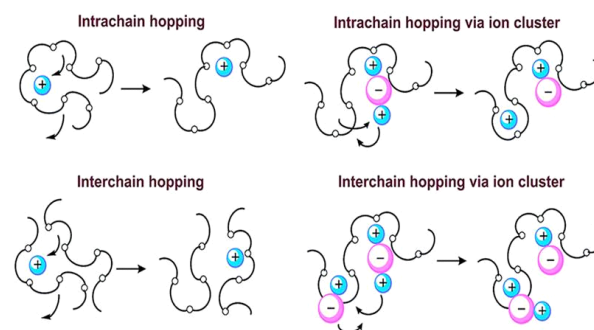


그림 2 PEO 고분자 전해질에서 리튬 이온이 이동하는 메커니즘 모식도.⁷

이온전도성을 나타내었다. UPy 작용기의 수소 결합을 기반으로 상온에서 2시간 자가 치유한 후에도 20배 이상까지 파손되지 않고 인장(stretching)이 가능할 정도의 안정한 물성을 가짐을 확인했다. 뿐만 아니라 자가 치유 성질을 가진 PEG-UPy를 고분자 전해질 소재로 이용하여 제조된 리튬전지 셀은 우수한 전기화학적 특성을 보였다. Li/PEG-UPy/Li 대칭 셀의 경우 60 °C에서 500회 충방전을 진행하면서 매우 낮고 안정적인 전압 분극(overpotential)을 유지하였다. 리튬인산철을 양극으로 이용한 완전셀 전지(LiFePO₄/PEG-UPy/Li)의 경우 157 mAh g⁻¹의 초기 용량을 보였으며, 반복적인 충방전 과정 동안 안정적인 성능을 유지하였다.

이와 더불어 PEG 말단에 아미노기(amino group) 도입을 통해 빠른 자가 치유 성능과 높은 전도성을 가진 고분자 전해질 소재에 관한 연구도 보고된 바 있다(그림 4).¹¹ 개발된 고분자 전해질 소재는 아미노기를 PEG말단에 도입하여(NH₂-

PEG-NH₂) 신속한 자가 치유 성질을 가지게 할 뿐만 아니라 높은 이온 전도성을 가지도록 설계하였다. 이와 동시에 물리적 가교제로 열가소성 폴리우레탄(TPU)을 이용해 고분자 전해질 소재의 기계적 강도를 향상시켰다. 개발된 고분자 전해질 소재의 경우 뛰어난 자가 치유 성질로 손상된 부분이 60초 이내에 빠르게 회복되는 것으로 확인되었고 1.9 × 10⁻⁸ S cm⁻¹ 이온전도도 및 0.44의 높은 리튬이온 전달률(lithium ion transference number)를 가졌다. 우수한 자가 치유 특성 및 전기화학적 특성을 바탕으로 제작된 리튬전지 완전셀의 경우 0.1 C 전류밀도에서 100 사이클 후 방전 용량이 초기 용량의 약 90%가 유지될 정도로 우수한 충방전 안정성을 보였다.

2.3 불소화(Fluorinated) 작용기를 이용한 고분자 전해질 소재 연구

대부분의 기존 고분자 전해질 소재의 경우 탄소(C), 수소(H), 산소(O), 질소(N) 원소를 기반으로 작용기가 구성되어 있고, 이로 인해 좁은 전기화학적 작동 전압 범위에서만 작동이 가능하였다. 이는 리튬이온 전지의 높은 에너지 밀도 구현과 상업적 적용은 제한하는 주요한 이유 중 하나였다. 하지만 최근 불소(fluorine, F)가 포함된 불소화 작용기의 도입을 통해 보다 우수한 산화적 안정성 확보하고, 보다 넓은 전기화학적 작동 전압 범위를 얻을 수 있는 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{12,13} 또한 불소화 작용기는 충방전 과정에서 생성되는 SEI에 LiF가 풍부한 조성을 형성할 수 있는 환경을 제공함으로써, 금속 음극을 안정화해 장기적으로 전지 안정성을 향상시킬 수 있는 특징을 가진다.¹⁴

이와 관련된 대표적인 예시로 그림 5와 같이 제어된 라디칼

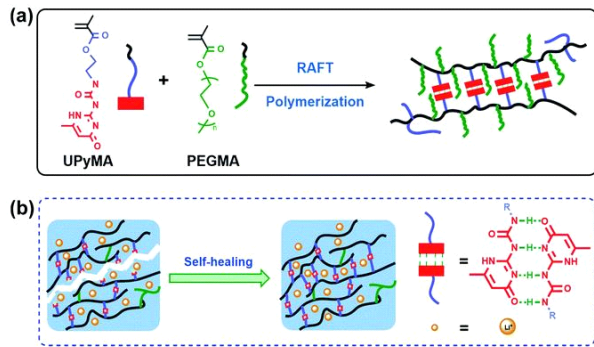


그림 3. UPy 작용기가 포함된 브러시형 공중합체의 합성 모식도(a) 및 자가 치유 메커니즘의 개략도(b).¹⁰

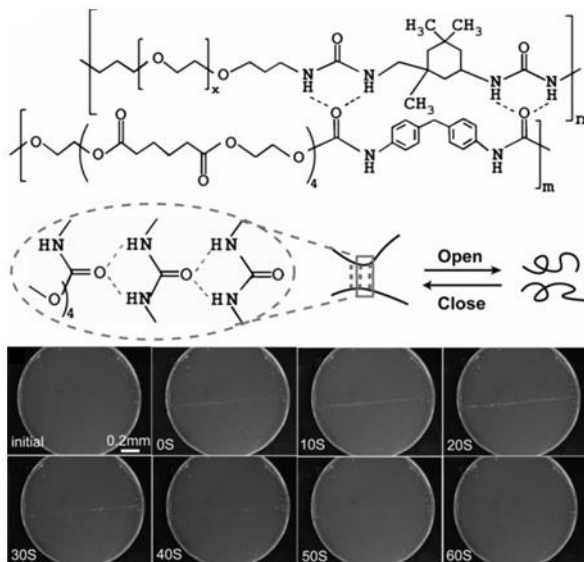


그림 4. 아미노기 도입을 이용한 자가 치유 고분자 전해질 소재의 구조(위) 및 빠른 자가 치유 과정의 모습(아래).¹¹

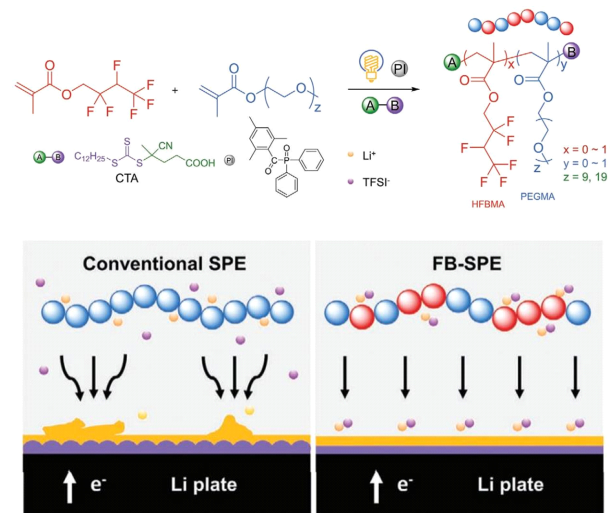


그림 5 라디칼 중합반응을 통한 불소화사슬이 포함된 폴리에스테르계 고분자 전해질의 구조(위)와 불소화사슬의 도입으로 인해 안정화된 리튬 중착의 모식도(아래).¹⁵

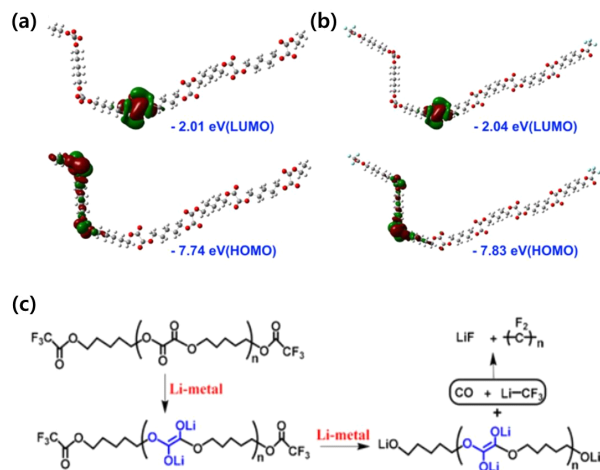


그림 6 (a,b) 기존 POE 기반(a) 및 불소화 작용기가 도입된 POE-F(b)의 HOMO, LUMO 분자 시뮬레이션 결과. (c) 제안된 POE-F와 리튬 금속과의 반응 메커니즘.¹⁶

중합을 통해 불소화 작용기를 가진 사슬이 폴리에테르 기반 사슬 부분에 부분적으로 도입된 형태의 고분자 전해질에 관한 연구가 보고되었다.¹⁵ 연구진은 불소화 작용기를 포함하지 않은 기존 폴리에테르계 고체전해질과 비교하여 불소화 작용기가 포함된 기능성 고분자 전해질의 경우는 최대 5 V의 넓은 전기화학적 작동 전압 범위를 나타낸 것을 확인했다. 뿐만 아니라 리튬 이온의 수송 경로를 제공하는 동시에 리튬 덴드라이트 성장을 방지할 수 있는 리튬-불소 상호작용을 형성할 수 있음을 실험적으로 밝혔다. 이렇게 불소계 작용기의 도입을 통해 개선된 고분자 전해질 특성을 바탕으로 높은 전류 밀도에서 1,500시간 이상 작동하며 평균 쿨롱 효율이 99%인 우수한 사이클링 안정성을 나타내었다. 이뿐만 아니라 리튬 음극 표면에서 얇고 균일한 리튬 증착층과 LiF가 다량으로 포함된 SEI가 형성됨을 분석을 통해 입증하였다.

불소화 작용기 도입 시 리튬 금속 음극뿐만 아니라 양극 물질 또한 안정화됨을 분자 시뮬레이션과 실험을 통해 입증한 연구 사례 또한 보고 되었다(그림 6).¹⁶ 해당 연구진은 polyoxalate(POE) 구조 기반으로 고체전해질로 설계하였고, 불소화 기능기의 효과를 보기 위해 trifluoroacetate 를 말단 단위체로 도입한 POE-F를 합성하였다. 그 결과 POE-F의 경우 POE 대비 HOMO가 더 음성화될 뿐만 아니라 HOMO 전자는 폴리머 사슬의 중간으로 이동하여 NMC811 양극의 산화 방지 능력과 전기 화학적 안정성에 도움이 되는 결과를 분자 시뮬레이션과 실험을 통해 제시하였다. 또한, LiF계 SEI의 형성은 리튬 금속 음극/COE-F 전해질의 계면 안정성을 크게 향상시켰다. 그 결과, 불소화계 기능기가 적용된 POE-F의 고분자 전해질 소재는 리튬금속 음극과 양극 모두 우수한 호환성 및 계면 안정성을 보였다.

3. 결론

우리의 일상 속에서 소형 전자기기부터, 전기 자동차와 같은 중대형 전자 장비까지 이차전지 기술이 차지하는 중요성은 점차 커지고 있다. 이러한 추세와 함께 높은 에너지밀도와 안정성이 함께 확보된 차세대 전지 기술에 관한 연구 개발은 필수적이다. 본 총설에서는 차세대 전지 관련 기술 중 기존 리튬이온전지에서 사용하는 액체전해질을 대체할 전고체전지용 기능성 고분자 전해질 소재에 관한 연구 동향에 대하여 살펴보았다. 먼저 고분자 전해질의 여러 특성과 함께 고분자 전해질 내에서 리튬 이온이 어떤 방식을 통해 전달되는지에 대한 내용을 살펴보았다. 기능성 고분자를 고분자 전해질에 적용한 연구 사례의 경우 자가 치유 성질의 작용기를 가진 고분자 전해질과 불소화 기능기를 포함한 고분자 전해질로 나눠 소개하였다. 자가치유 특성 작용기를 가진 고분자 전해질 소재의 경우 물리적 충격과 리튬 수지상 형성 등의 요인으로 인해 고분자 전해질의 균열이 생길 경우 내재적 자가 치유 방식을 통해 균열을 빠르게 복구하여 안정성을 증가시키는 연구 사례를 소개하였다. 불소화 작용기를 포함한 고분자 전해질의 경우 기존 고분자 전해질 대비 높은 산화적 안정성을 가져 넓은 전압범위에서 리튬이온전지가 구동이 가능하도록 할 뿐만 아니라 안정적인 SEI 형성을 통해 사이클 수명을 증가시키는 연구 사례를 살펴보았다. 이처럼 전고체전지에 적용가능한 고분자 전해질 소재를 이용한 많은 각광을 받고 있으나 실제 기능성 고분자 전해질을 전고체전지에 구현하기 위해서는 해결해야 할 문제가 많다. 이러한 문제들을 해결하기 위해서는 많은 연구가 필요할 것이며 고분자와 관련된 심도 있는 기초 및 응용 연구가 선행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. Q. Zhao, S. Stalin, C. Z. Zhao, and L. A. Archer, *Nat Rev Mater*, **5**, 229 (2020).
2. P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, and M. Z. Bazant, *Energy Environ Sci*, **9**, 3221 (2016).
3. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103 (2017).
4. G. Xi, M. Xiao, S. Wang, D. Han, Y. Li, and Y. Meng, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2007598 (2021).
5. J. Lopez, D. G. Mackanic, Y. Cui, and Z. Bao, *Nat. Rev. Mater.*, **4**, 312 (2019).
6. P. Yao, H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, and X. Liu, *Front. Chem.*, **7**, 522 (2019).
7. Z. Xue, D. He, and X. Xie, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19218 (2015).
8. B. Zhou, C. Zuo, Z. Xiao, X. Zhou, D. He, X. Xie, and Z. Xue,

- Chem. Eur. J.*, **24**, 19200 (2018).
9. J. M. Whiteley, P. Taynton, W. Zhang, and S. H. Lee, *Adv. Mater.*, **27**, 6922 (2015).
10. B. Zhou, D. He, J. Hu, Y. Ye, H. Peng, X. Zhou, X. Xie, and Z. Xue, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 11725 (2018).
11. N. Wu, Y.-R. Shi, S.-Y. Lang, J.-M. Zhou, J.-Y. Liang, W. Wang, S.-J. Tan, Y.-X. Yin, R. Wen, and Y.-G. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 18146 (2019).
12. G. Zhou, J. Yu, and F. Ciucci, *Energy Storage Mater.*, **55**, 642 (2023).
13. Z. Zhang, L. Hu, H. Wu, W. Weng, M. Koh, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, and K. Amine, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1806 (2013).
14. Li, Tao, Xue-Qiang Zhang, Peng Shi, and Qiang Zhang, *Joule*, **3**, 2647 (2019).
15. M. Jia, P. Wen, Z. Wang, Y. Zhao, Y. Liu, J. Lin, M. Chen, and X. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2101736 (2021).
16. H. Sun, X. Xie, Q. Huang, Z. Wang, K. Chen, X. Li, J. Gao, Y. Li, H. Li, J. Qiu, and W. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 18335 (2021).