

Review

복합 고체전해질과 고분자 바인더 기반 전고체전지 계면 및 공정 설계

김혜민* · 진형준***†

*인하대학교 고분자환경융합전공, **인하대학교 고분자공학과
(2026년 5월 13일 접수, 2026년 6월 15일 수정, 2026년 6월 18일 채택)

Bridging Interfaces and Processing in All-Solid-State Batteries with Composite Solid Electrolytes and Polymer Binders

Hyemin Kim* and Hyoung-Joon Jin***†

*Program in Environmental and Polymer Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received May 13, 2026; Revised June 15, 2026; Accepted June 18, 2026)

초록: 본 리뷰는 황화물·산화물계 전고체전지에서 계면 저항과 공정 제약을 해결하기 위한 복합 고체전해질, 복합 양극, 그리고 고분자 바인더 기반 건식공정의 통합 설계 전략을 정리한다. 전고체전지에서 바인더는 단순 접착제가 아니라 복합 고체전해질과 복합 양극 내부의 이온전도 경로, 계면 화학, 기계적 완충, 공정성을 동시에 조율하는 능동적 구성 요소이다. 특히 황화물계 복합 고체전해질에서는 용매·수분 민감성과 고전압 계면 반응을 고려한 저반응성·이온전도성 바인더가 요구되며, 산화물계 복합 고체전해질에서는 고온 소결 없이 세라믹-전극 계면을 접합할 수 있는 앵커링 기능성 바인더가 중요하다. 또한 PTFE 기반 건식공정은 복합 양극과 복합 고체전해질막의 자립형 시트 제조에 있어 섬유화와 기계적 안정성 측면의 장점을 가지지만, 낮은 이온전도성과 특히 리튬금속 음극 또는 황화물 전해질막/리튬 계면에서의 저전위 안정성 한계가 있어 Li⁺ 전도성 이오노머 및 기능성 고분자 바인더로의 확장이 필요하다. 이를 바탕으로 복합 고체전해질, 복합 양극, 건식공정, 리튬금속 및 실리콘 음극 계면을 통합적으로 고찰하고, 차세대 전고체전지용 다기능 고분자 바인더의 설계 사양과 향후 연구 방향을 제안한다.

Abstract: This review presents an integrated design strategy for composite solid electrolytes, composite cathodes, and polymer-binder-enabled dry-film processing in sulfide- and oxide-based all-solid-state batteries (ASSBs), redefining the role of polymer binders from passive adhesives to active, multifunctional components within these composite architectures. We systematically examine how advanced binders govern ion-conduction pathways, interfacial chemistry, mechanical buffering, and manufacturing processability across composite electrolytes and composite cathodes, thereby mitigating their inherent interfacial and processing constraints. Specifically, we highlight the necessity of low-reactivity, ion-conducting binders to address solvent/moisture sensitivity and high-voltage degradation in sulfide-based composite electrolytes, whereas anchoring-functional binders are emphasized for oxide-based composite electrolytes to enable sinter-free ceramic-electrode integration. Furthermore, we critically assess polytetrafluoroethylene (PTFE)-based dry-film processes for fabricating free-standing composite cathodes and electrolyte membranes. Although PTFE is advantageous for fibrillation and mechanical robustness, its intrinsically low ionic conductivity and limited low-potential stability, particularly at Li-metal anodes or sulfide-electrolyte/Li interfaces, necessitate further development toward Li⁺-conductive ionomers and functional polymer binders. By comprehensively evaluating composite solid electrolytes, composite cathodes, dry-film processing, and lithium-metal/silicon anode interfaces, we propose quantitative design specifications and outline future research trajectories for next-generation multifunctional binders in practical ASSBs.

Keywords: all-solid-state batteries, composite solid electrolytes, composite cathodes, polymer binders, dry-film processing, sulfide/oxide electrolytes.

서론

리튬이온전지는 지난 수십 년간 정보통신 기기, 전기자동차, 에너지저장시스템의 핵심 전원으로 활용되어 왔으나, 에너지 밀도·안전성·수명 측면에서 한계에 도달하고 있다.¹⁻³ 특

†To whom correspondence should be addressed.
hjin@inha.ac.kr, ORCID 0000-0002-1763-9455
©2026 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

히 전기차와 대형 저장장치의 확산으로 고에너지·고출력·고안전성을 동시에 충족하는 차세대 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다.⁴⁶ 액체 전해질을 불연성 고체전해질로 대체하는 전고체전지는 높은 에너지 밀도, 향상된 안전성, 넓은 작동 온도 범위, 구조 설계 자유도 등을 제공하는 유망한 대안으로 주목받고 있으며,⁷⁻¹⁰ 최근 고니켈 양극 기반 전고체전지 프로토타입이 보고되면서 상용화 기대가 더욱 고조되고 있다.^{3,5}

전고체전지의 에너지 밀도는 고용량 양극·음극 조합과 이를 최대한 활용할 수 있는 고체전해질-전극 구조에 의해 결정된다.¹¹⁻¹³ 양극에서는 니켈 함량이 높은 계층형 산화물(LiNiCoMnO₂ (NCM), nickel cobalt aluminum oxide(NCA) 등)이 높은 가역 용량, 낮은 원가, 기존 리튬이온전지와와의 호환성 덕분에 유력 후보로 평가된다.¹⁴⁻¹⁶ 또한 고에너지 밀도 구현을 위해 면용량 4-6 mAh cm⁻² 및 전극밀도 3 g cm⁻³ 수준의 고하중·고밀도 설계가 요구된다.¹⁷⁻²⁰ 음극에서는 리튬금속과 실리콘이 매우 높은 이론 용량을 제공하나, 체적 변화, 계면 불안정성, 덴드라이트 성장 등 심각한 문제가 존재한다.²¹ 따라서 황화물 및 산화물 고체전해질과의 화학·기계적 호환성을 확보하고, 두꺼운 복합 전극 내 이온·전자 수송 경로 및 계면 구조를 정밀하게 설계하는 것이 필수적이다.²²⁻²⁴

무기 고체전해질은 황화물계와 산화물계로 구분되며, 각각 높은 이온전도도, 넓은 안정창, 우수한 기계적 강도라는 장점을 지닌다.²⁵⁻²⁷ 황화물계는 높은 이온전도도와 낮은 성형 온도로 복합 설계에 유리하나, 공기·수분 민감성과 제한된 산화 안정성, 전극과의 반응으로 계면 저항이 증가할 수 있다.²⁶⁻³⁰ 산화물계는 화학·열적 안정성과 강도에서 유리하나, 높은 소결 온도와 취성, 열팽창 차이에 따른 계면 균열·박리 문제가 존재한다.³¹⁻³⁴ 이러한 한계를 극복하기 위해 최근에는 무기상과 고분자상을 결합한 복합 고체전해질과 복합 양극의 구조·조성 최적화가 핵심 연구 방향으로 부상하였다.³⁵⁻³⁸

복합 고체전해질은 세라믹상이 높은 Li⁺ 전도도와 지지력을 제공하고, 고분자상이 유연성·계면 적합성·공정 윈도우 확장에 기여하여 계면 안정성, 제조 용이성, 기계적 신뢰성을 동시에 개선할 잠재력을 지닌다.^{39,40} 더 나아가 전해질층뿐 아니라 복합 양극 내부까지 확장되어 3차원 이온·전자 네트워크와 계면을 함께 설계할 수 있는 플랫폼을 제공한다.⁴¹ 최근 연구는 단순히 고체전해질층 제조를 넘어, 고하중 Ni-rich 복합 양극에서 고체전해질 분포, 도전재 네트워크, 고분자 바인더 구조와 공정을 종합적으로 최적화하여 액체 전해질 전지에 근접하거나 이를 능가하는 성능을 목표로 하고 있다.^{42,43}

그러나 고체전해질-전극 계면 문제는 여전히 상용화의 가장 큰 장애 요소이다.^{44,45} 황화물계에서는 고니켈 양극과 리튬금속 음극 모두에서 심각한 화학 반응과 분해층 형성으로 계면 저항이 증가하며,⁴⁶⁻⁴⁹ 산화물계에서는 고온 소결과 기계적 부적합성으로 계면 균열·박리 문제가 두드러진다.⁵⁰⁻⁵⁴ 이를 해

결하기 위해 표면 코팅, 전해질 도핑, 고분자 인터레이어(interlayer)도입 등 다양한 전략이 제안되었으나,⁵⁵ 고하중·고밀도 전극, 건식공정, 대면적 셀을 동시에 만족하는 해법은 아직 확립되지 않았다.⁵⁶⁻⁵⁹

이러한 맥락에서, 본 리뷰는 고체전해질-전극-공정을 아우르는 새로운 고분자 바인더 설계가 전고체전지 발전의 핵심 열쇠가 될 수 있음을 제시한다. 기존 바인더가 단순 접착제 역할에 머물렀다면, 전고체전지 환경에서는 바인더가 Li⁺ 전도 경로 제공, 세라믹·전극 입자 계면 앵커링, 저온·저압 성형성, 건식공정 적합성 등 복합적 기능을 수행해야 한다.^{41,60-61} 특히 황화물계에서는 공기·용매 안정성과 고전압 양극·리튬 음극과의 화학적 호환성이 요구되며, 산화물계에서는 소결 없는 접합과 기계적 강도·유연성의 균형이 중요하다.⁶²⁻⁶³ 이러한 개념은 양극뿐 아니라 리튬금속 및 실리콘 음극 계면에도 확장되어, 전극 양단의 계면 저항과 기계적 열화를 일관되게 해결할 수 있다.⁶⁴⁻⁶⁶

본 리뷰에서 고분자 바인더는 복합 전극 또는 복합 고체전해질 내 입자 간 결합을 담당하는 고분자 성분을 의미하며, 고분자 전해질은 자체적으로 Li⁺ 전도 경로를 제공하는 연속상 또는 준연속상 고분자 성분을 의미한다. 또한 인터레이어는 전극-전해질 계면에 선택적으로 도입되어 화학 반응, 기계적 접촉, Li⁺ 플럭스를 조절하는 박막 또는 얇은 계면층으로 정의한다. 실제 전고체전지에서는 이 세 기능이 하나의 고분자 시스템에 통합될 수 있으나, 각 기능의 설계 변수와 평가 기준은 구분되어야 한다.

본 리뷰에서는 복합 고체전해질-복합 양극-고분자 바인더-건식공정을 축으로 하는 전고체전지 설계 프레임워크를 정리한다. 우선 황화물·산화물계 복합 고체전해질과 복합 양극의 공통 설계 원리를 고찰하고, 이를 바탕으로 황화물/고분자 복합 고체전해질과 고니켈 양극 계면 설계 전략을 다룬다. 다음으로 산화물/고분자 복합 고체전해질과 고니켈 양극 계면 문제 및 복합 계면 공학을 정리한다. 또한 건식공정과 Li⁺ 전도성 고분자 바인더를 중심으로 황화물·산화물계 복합 전해질 및 복합 양극의 실제 구현 전략을 논의한다. 나아가 리튬금속 및 실리콘 음극 계면으로 시야를 확장하고, 마지막으로 고분자 바인더 설계 사양과 향후 연구 방향을 제시한다.

복합 고체전해질 및 복합 양극 설계의 공통 프레임

복합 고체전해질과 복합 양극의 개념. 전고체전지에서 고체전해질과 양극은 독립된 구성요소라기보다 전극-전해질 복합체를 이루는 상으로 통합적으로 설계되는 경향이 뚜렷하다.^{17,18} 무기 고체전해질(황화물·산화물 등)과 고분자 상을 결합한 복합 고체전해질은 높은 이온전도도, 넓은 안정창, 기계적 유연성, 공정 호환성을 동시에 확보하기 위한 핵심 플랫폼으로 자리

잡고 있다.²⁵⁻²⁹ 양극 측면에서는 고니켈 계층형 활물질, 고체 전해질, 도전재, 고분자 바인더로 구성된 복합 양극(composite cathode)의 구조·조성·공정 조건이 전극 내부의 이온·전자 수송과 계면 특성을 결정하는 주요 요인으로 인식된다.³²⁻⁵⁴ 특히 황화물계 전고체전지의 고에너지 셀은 대부분 고하중 Ni-rich 복합 양극을 기반으로 하며, 이는 고체전해질 층뿐 아니라 복합 양극 전체를 하나의 기능성 복합체로 이해하는 관점이 필수적임을 보여준다.

본 장에서는 복합 고체전해질과 복합 양극을 분리된 주제가 아닌 상호 연계된 설계 프레임으로 다룬다. 먼저 황화물·산화물계 복합 고체전해질의 구조·조성 설계 원리를 정리하고, 이어서 황화물 및 산화물/고분자 시스템에서의 복합 양극 설계 요소를 검토한다. 마지막으로 두 복합체를 동시에 최적화하기 위한 통합 설계 축을 제시하여, 이후 장에서 다루는 황화물/고분자 복합 설계, 산화물/고분자 복합 계면 공학, 건식공정과 이온전도성 바인더, 리튬금속 및 실리콘 음극 계면 설계의 위치를 명확히 한다.

복합 고체전해질의 구조·조성 설계. 복합 고체전해질은 일반적으로 무기 세라믹 상과 고분자 상으로 구성된 하이브리드 전해질을 의미하며, 구조적으로는 세라믹 연속상(ceramic-continuous)과 고분자 연속상(polymer-continuous)으로 구분된다.⁴¹ 세라믹 연속상에서는 황화물 또는 산화물 입자가 percolation 임계 이상으로 3차원 네트워크를 형성하며, 고분자 상은 입자 간 결착과 필름화를 담당한다. 이 경우 전도도는 주로 세라믹 상에 의해 결정되며, 함량 증가 시 전도도와 탄성률이 향상되나 취성 증가와 가공성 저하가 발생할 수 있다. 따라서 고분자 함량을 일정 수준 이상 유지하면서 percolation을 확보하는 조성 설계가 중요하다.²⁸

고분자 연속상에서는 poly(ethylene oxide) (PEO), poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP), polyacrylonitrile (PAN), 이오노머 등의 매트릭스가 연속적인 전도 경로와 유연성을 제공하고, 세라믹 입자는 전도도 향상과 기계적 강도 증가, 안정성 확대를 위한 필러로 작용한다.^{35,36,39} 세라믹 함량이 과도하면 응집과 공극 증가로 전도도가 저하되고, 부족하면 고분자 고유 전도도(10^{-4} S cm⁻¹ 이하)에 의해 성능이 제한된다. 따라서 목표 전도도, 기계적 특성, 필름 두께, 공정 조건을 고려한 세라믹/고분자 비 최적화가 필요하다. 더 나아가 황화물/고분자, 산화물/고분자, 할라이드/고분자, 다상 복합 등 다양한 조합을 통해 전도도·안정성·환경 내구성·공정성 간 균형을 조절할 수 있다.²⁵

이온전도 메커니즘 측면에서 Li⁺는 (i) 세라믹 상 내부, (ii) 고분자 상 내부, (iii) 유·무기 계면층을 통해 병렬적으로 이동한다. 세라믹 상에서는 결정 구조 내 통로가, 고분자 상에서는 리튬 염과의 상호작용에 따른 세그먼트 운동이 주요 메커니즘이다.⁴⁰ 계면에서는 표면 작용기와 결합, 고분자 사슬과의 상호작용에 의해 고유한 전도 채널과 공간 전하층이 형

성될 수 있다. 상대적 기여도는 세라믹 함량, 입자 특성, 고분자 종류와 결정도, 리튬염 농도에 따라 달라지므로, 설계 시 벌크 전도도뿐 아니라 실제 복합 구조 내 유효 전도 경로와 계면 저항을 함께 고려해야 한다.⁴¹⁻⁴⁵

제조 공정 또한 구조·조성 설계와 밀접하게 연계된다. 습식 공정(슬러리 캐스팅, 졸-겔, *in situ* 중합 등)은 조성 자유도와 공정 호환성이 크지만, 황화물계에서는 용매 분해·수분 민감성, 산화물계에서는 필러 분산과 균열 제어가 과제이다.⁴⁶ 건식공정(분말 혼합-압축-롤프레스 등)은 용매와 건조 단계를 제거하여 단순화와 스케일업에 유리하나, 바인더 섬유화, 입자 변형, 공극 구조 제어 등 공정 파라미터가 네트워크 구조에 직접 영향을 미친다. 따라서 복합 고체전해질은 구조·조성·공정 세 축의 상호작용 속에서 설계·평가되어야 하며, 이는 복합 양극에도 동일하게 적용된다.

이러한 구조·조성·공정 간 상호작용을 이해하기 위해서는 고체전해질 종류별 성능 지표와 적용 범위를 함께 비교할 필요가 있다. Figure S1은 주요 고체전해질의 성능 특성과 분류를 요약한 것으로, 황화물계, 산화물계, 고분자계 및 복합 고체전해질이 이온전도도, 계면 저항, 기계적 특성, 공정성 측면에서 서로 다른 장단점을 가진다는 점을 보여준다. 따라서 복합 고체전해질 설계에서는 단일 성능 지표보다 전도도, 안정성, 계면 적합성, 가공성 간 균형을 종합적으로 고려해야 한다.

황화물계 복합 양극 설계. 황화물계 전고체전지의 복합 양극은 일반적으로 고니켈 계층형 활물질(NCM/NCA), 황화물 고체전해질(Li₆PS₅Cl, Li₁₀GeP₂S₁₂ (LGPS) 등), 탄소 도전재, 고분자 바인더(또는 무바인더 구조)로 구성된다.⁴⁷⁻⁴⁹ 이들 네 상의 조성과 공간 분포는 고하중·고밀도 양극에서 이온·전자 수송, 계면 저항, 기계적 안정성, 공정성을 좌우하는 핵심 변수이다. 고에너지 셀 구현을 위해서는 활물질 함량을 70-85 wt% 수준까지 높이고 면용량을 4-6 mAh cm⁻² 이상으로 확보해야 하며, 이 경우 고체전해질·도전재·바인더의 최적 조성 및 미세 분포가 성능에 결정적 영향을 미친다.^{50,51}

최근 연구들은 황화물계 복합 양극에서 활물질·고체전해질·도전재·바인더 비율과 미세구조·성능 상관관계를 체계적으로 분석하고 있으며,⁵² 일반적으로 부피 기준 40:60-80:20 범위 내에서 최적점이 존재하는 것으로 보고된다. 황화물 입자의 크기와 형상은 이온전도 네트워크 형성에 중요한 변수로, 미세 입자화와 균일 분산은 활물질 표면 덮음에 유리하나 응집과 공극 형성을 유발할 수 있다. 도전재(C65, CNT 등)는 전자 네트워크 형성뿐 아니라 황화물과의 계면 반응, 리튬 덴드라이트 성장에도 영향을 미치므로 함량과 형상을 정밀하게 조절해야 한다.^{52,53}

구조 설계 측면에서는 단순 혼합형뿐 아니라 core-shell, half-shell, gradient 구조 등이 제안되고 있다.⁵⁴ 이러한 설계는 단순 혼합을 넘어 계면 반응성, 이온·전자 percolation 경로,

응력 분포를 제어하기 위한 전략이다. 예를 들어, Ni-rich NCM 입자를 얇은 황화물층으로 코팅하면, 코팅층이 국소적 복합 고체전해질 층으로 작용하여 계면 반응을 완충하고 연속적인 이온전도 네트워크를 형성한다.⁵⁵ 이처럼 황화물 고체전해질은 전해질층과 복합 양극 내부에서 이중 역할을 수행하며, 고분자 바인더와 함께 3차원 연속 경로를 구축한다.

산화물계 및 고분자계 복합 양극 설계. 산화물계 고체전해질($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), lithium aluminum titanium phosphate(LATP) 등) 및 고분자/세라믹 복합 전해질을 사용하는 시스템에서도 복합 양극 설계는 고하중 전극 구현에 필수적이다.⁵⁶ 산화물계 고체전해질은 높은 안정성과 기계적 강도를 바탕으로 별도의 전해질층으로 활용되는 경우가 많았으나, 최근에는 산화물 분말을 양극 내부에 직접 도입하여 이온전도 경로와 계면 보호층을 동시에 형성하는 전략이 보고되고 있다.⁵⁷ 이는 고니켈 양극과의 계면에서 산화물의 넓은 안정창과 기계적 쿠션 효과를 활용하여 고전압·고하중 조건에서 계면 저항과 열화를 완화하는 시도이다.

또한 고분자 또는 quasi-solid 전해질을 양극 내부에서 *in situ* 중합하여 solid composite cathode electrode를 형성하는 전략도 제안되고 있다.⁵⁷ 예를 들어, NCM811과 고전압 양극 내에서 아크릴레이트 모노머를 UV 또는 열로 중합하면, 양극 입자와 집전체, 전해질층을 관통하는 고분자 네트워크가 형성된다. 이 네트워크는 이온전도 경로이자 기계적 지지층으로 기능하며, 공극 충전과 미세균열 억제를 통해 고하중·고전압 조건에서도 우수한 사이클 안정성과 내구성을 확보할 수 있다. 나아가 세라믹 나노필러나 산화물 고체전해질 분말을 포함시키면 고분자의 전도도와 기계적 특성을 보완하고, 계면 앵커링을 강화할 수 있다.⁵⁸

이러한 산화물·고분자계 복합 양극 설계는 고체전해질과 양극재를 별도의 층이 아닌 연속적 복합 구조로 이해하는 관점을 반영한다.^{41,58-60} 즉, 전해질층의 복합 고체전해질과 양극 내부의 복합 전해질/바인더 네트워크는 단절된 존재가 아니라 전극-전해질-전극을 관통하는 연속적 이온전도·기계적 골격의 일부로 설계될 수 있다. 이는 황화물계에도 적용 가능하며, 특히 건식공정과 결합할 경우 전극과 전해질층을 동시에 성형하는 일체형 구조 설계를 가능하게 한다.⁶¹

복합 고체전해질-복합 양극 통합 설계 축. 복합 고체전해질과 복합 양극을 통합적으로 고려하면 전고체전지 설계를 위한 네 가지 주요 축을 도출할 수 있다. 첫째, 구조 축에서는 세라믹 연속상, 고분자 연속상, 다상 복합, core-shell/half-shell, *in situ* 중합 네트워크 등 다양한 구조 모티프를 통해 이온·전자 경로와 계면 면적, 응력 분포를 제어한다. 둘째, 조성 축에서는 황화물/할라이드/산화물/고분자/도전재/바인더 조합과 활물질: 고체전해질: 도전재: 바인더 비율, 입자 구조를 변수로 삼아 전도도·에너지 밀도·계면 안정성 간 trade-off를 최적화한다. 셋째, 공정 축에서는 습식·건식 혼합, 슬러리 코팅, dry-film,

압축 성형, *in situ* 중합 등 다양한 제조 루트를 통해 실험실 스케일에서 산업 스케일로 확장 기능성과 공정 안정성을 확보한다.⁶²⁻⁶⁴ 넷째, 계면 축에서는 양극재/고체전해질/고분자 3상 계면에서의 화학 반응성, 전위 정합, 계면 앵커링을 조절하여 장기 사이클 동안 낮은 계면 저항과 기계적 일체성을 유지한다.⁶⁵

본 리뷰의 후속 장들은 이러한 네 축 위에 배치된다. 3장에서는 황화물 고체전해질의 특성과 한계, 황화물/고분자 복합 고체전해질 설계, 그리고 고니켈 양극-황화물계 계면 문제를 정리한다. 4장에서는 산화물/고분자 복합 고체전해질과 고니켈 양극 계면 문제를 다루고, 산화물/고분자 복합 계면 공학을 통해 화학적 안정성, 기계적 접촉, 계면 앵커링을 동시에 향상시키는 전략을 고찰한다. 5장에서는 건식공정과 Li^+ 전도성 고분자 바인더를 중심으로 황화물·산화물계 복합 전해질 및 복합 양극의 실제 구현 전략을 논의한다. 6장에서는 리튬금속 및 실리콘 음극 계면으로 시야를 확장하여, 음극 측에서도 고분자 바인더와 인터레이어가 계면 저항, 체적 변화, 기계적 안정성 해결의 핵심 수단임을 보여준다. 마지막으로 7장에서는 차세대 전고체전지용 고분자 바인더 설계 사양과 향후 연구 방향을 제시한다.

이러한 관점에서 복합 고체전해질과 복합 양극은 공통적으로 구조, 조성, 공정, 계면이라는 네 가지 설계 축을 공유하지만, 각 구성 요소에서 요구되는 세부 조건은 다르다. Table S1은 복합 고체전해질과 복합 양극의 주요 구성상, 구조적 아키텍처, 목표 물성, 조성 변수, 제조 공정 및 계면 설계 초점을 비교하여 정리한 것이다. 이를 통해 복합 고체전해질과 복합 양극이 독립적인 소재 시스템이 아니라, 전극-전해질 계면과 이온·전자 수송 경로를 함께 형성하는 연계된 복합 구조임을 확인할 수 있다.

황화물/고분자 복합 고체전해질과 고니켈 양극 계면 설계

황화물 고체전해질의 특성과 한계. 황화물계 고체전해질은 상온에서 수 mS cm^{-1} 수준의 높은 이온전도도를 달성할 수 있어 전고체전지 후보로 오랫동안 주목받아 왔다.^{46,47} 대표적으로 LGPS 계열과 Argyrodite 계열($\text{Li}_6\text{PS}_3\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ 등)이 있으며, 이들은 낮은 온도·압력에서도 치밀한 벌크체 형성이 가능하고, 전극 복합체 내 활물질 입자와의 접촉을 확보하는 데 유리한 가소성을 갖는다.⁴⁸ 이러한 특성은 두꺼운 고니켈 양극에서도 균일한 이온전도 경로를 확보할 수 있는 잠재력을 제공하며, 특히 4-5 mAh cm^{-2} 수준의 고하중 전극에서 낮은 이온저항을 유지할 수 있다는 점은 큰 장점이다.

그러나 황화물 고체전해질은 환경·계면 안정성 측면에서 심각한 제약을 가진다. 공기 중 수분과 반응하여 H_2S 가스를 발생시키고, 장기간 노출 시 조성 변화와 전도도 저하를 초

래한다.⁴⁹ 또한 고전압 고니켈 양극과 접촉 시, 양극 표면에서 방출되는 활성 산소 종과 황화물의 산화 분해가 결합하여 전기화학적으로 비활성인 반응층을 형성한다.⁶⁶ 이로 인해 계면 저항 상승, 국부 전위 구배, 열화 가속이 발생하며, 특히 4.3-4.5 V 이상의 고전압 구동 및 고온·고전류 조건에서 문제가 심화된다.

이를 극복하기 위해 황화물 조성·도핑(예: 할라이드 도핑, 이원 음이온계 설계)을 통한 본체 안정성 향상과 함께, 유기·무기 코팅층 및 고분자 매트릭스를 활용한 계면 안정화 전략이 병행되고 있다.⁶⁷ 특히 고니켈 양극과의 조합에서는 황화물 전해질을 고분자와 복합화하여 환경 안정성, 공정성, 계면 기계적 적합성을 동시에 확보하려는 접근이 활발히 연구되고 있다.^{9,45,68-70}

황화물/고분자 복합 고체전해질 설계 개념. 황화물/고분자 복합 고체전해질(sulfide-polymer composite solid electrolytes, SPCSE)은 황화물 세라믹과 고분자 매트릭스를 결합하여 양자의 장점을 상호 보완하는 하이브리드 전해질이다. 기본 설계 철학은 황화물이 연속적인 Li^+ 전도 경로를 제공하고, 고분자가 기계적 결합·유연성·환경 안정성·공정 호환성을 담당하는 역할 분담에 있다.

구조적으로 SPCSE는 두 가지 극단으로 구분된다. 첫째, 황화물이 percolation 임계 이상으로 3차원 네트워크를 형성하는 세라믹 연속상 구조로, 전도도는 황화물 상에 의해 지배되며 고분자는 결합과 필름화를 담당한다.²⁸ 세라믹 함량이 높을수록 전도도와 강도는 증가하나, 고분자 부족으로 취성 증가와 가공성 저하가 발생할 수 있다. 둘째, 고분자가 연속 매트릭스를 형성하고 황화물이 분산되는 고분자 연속상 구조로, 필름 형성·유연성·계면 적합성에서 장점이 있으나, 황화물 함량이 낮으면 전도도가 고분자 상에 제한되어 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이하 수준에 머무를 수 있다.⁴⁵

따라서 SPCSE 설계는 두 극단 사이의 균형점을 찾는 과정으로 이해된다. 목표 전도도, 필름 두께, 기계적 특성, 공정 조건에 따라 황화물/고분자 비율과 리튬염 조성이 결정된다. 특히 이온전도성 고분자나 이오노머를 매트릭스로 활용하면 고분자 상 자체가 Li^+ 전도 경로로 기여하여, 고분자 함량을 높이면서도 전도도 저하를 완화할 수 있다.⁷¹ 고니켈 양극 응용에서는 상온 기준 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 전도도를 유지하면서 계면 안정성과 기계적 완충을 제공하는 중간 조성 영역이 중요하다.

구조·조성 및 미세구조-특성 상관관계. SPCSE의 구조·조성은 전도도, 기계적 특성, 환경 안정성, 계면 특성을 결정하는 핵심 요소이다. 황화물 함량 증가 시 전도도는 향상되나 필름 인성이 저하되고 취성이 증가한다. 반대로 고분자 함량 증가 시 필름화와 유연성은 개선되나 황화물 간 연속 경로가 끊어져 전도도가 저하된다. 따라서 목표 전도도와 기계적 지지 정도를 고려한 기계적-전도도 window 내 최적화가 필요하다.⁷²

고분자 종류 또한 중요한 변수이다. PEO는 리튬염과의 상

용성이 높으나 고전압 안정성이 부족할 수 있고, PVDF-HFP는 강도와 안정성이 우수하나 Li^+ 선택적 전도에 한계가 있다. PAN, Poly(methyl methacrylate), 이오노머 등은 각기 다른 극성기와 유리전이온도를 제공하며 황화물과의 상호작용 양상도 다르다.⁷³ 지나친 상호작용은 전도도 저하로 이어질 수 있으므로 황화물-고분자-리튬염 간 상호작용을 정밀하게 조절해야 한다.

미세구조 측면에서는 입자 크기·형상·분산 상태, 고분자 상의 상분리 여부, 공극 구조가 성능에 큰 영향을 미친다. 나노~서브마이크로미터 입자는 percolation 형성에 유리하나 응집 문제가 발생할 수 있으며, 거친 입도 분포는 혼합 균일성을 저해하고 국부 응력 집중을 유발한다. 따라서 분말 합성·분급 조건과 혼합·성형 과정의 공정 변수를 정밀하게 제어하여 균일한 미세구조를 확보하는 것이 중요하다.⁷¹

제조 공정: 습식·건식 SPCSE 형성. SPCSE 제조에는 습식 공정과 건식공정이 모두 활용되며, 고니켈 양극과의 통합을 고려할 때 두 방식 모두를 염두에 둔 설계가 필요하다. 습식 공정은 황화물 분말, 고분자, 리튬염을 적절한 용매(예: 비극성 유기 용매)에 분산·용해하여 슬러리를 코팅한 후 건조·압축을 통해 복합막을 형성하는 방식이다. 이 방법은 조성 제어와 두께 조절이 용이하고 기존 리튬이온전지 공정과의 호환성이 높다는 장점이 있으나, 황화물이 극성 용매 및 미량 수분에 의해 분해되기 쉬워 이온전도도 저하와 불순물 상 형성을 초래할 수 있다. 따라서 비극성 용매 사용, 엄격한 수분 관리, 황화물 표면 코팅 등 보완 전략이 병행된다.²⁹

건식공정은 용매를 사용하지 않고 황화물 분말과 고분자 바인더를 직접 혼합·압축하여 SPCSE 필름 또는 전극-전해질 복합체를 제조하는 방식이다. 예를 들어 PTFE 바인더를 황화물 분말과 혼합한 후 고전단 혼련을 통해 섬유화를 유도하고, 이를 롤프레스하여 연속 필름 또는 복합 전극을 형성하는 dry-film 공정이 보고되고 있다. 건식공정은 용매·건조 단계를 제거하여 비용 절감과 황화물 안정성 확보에 유리하며, 고밀도·고하중 구조 형성에도 적합하다. 그러나 바인더 섬유화 조건(전단 속도, 온도, 혼합 시간), 압축 압력·속도, 롤프레스 조건 등에 따라 황화물 입자의 파쇄·재배향, 공극 구조, 계면 접촉 특성이 크게 달라지므로, 공정 변수와 미세구조·전기화학 특성 간 상관관계를 정량적으로 파악하는 것이 중요하다.⁶¹⁻⁶⁴

고니켈 양극과 SPCSE를 통합한 복합 전극 제조에서는 적층형과 일체형 접근이 모두 시도된다. 적층형은 고니켈 복합 전극 위에 SPCSE 필름을 라미네이션하거나 코팅하여 전해질층을 형성하는 방식으로, 습식·건식공정 모두 적용 가능하다. 일체형은 황화물, 고분자, 고니켈 양극 입자, 도전재를 동시에 혼합하거나 연속 성형하여 하나의 복합층을 형성하는 방식이다. 일체형 구조는 전극 내부에서 전해질층까지 연속적인 이온전도 경로와 기계적 지지 구조를 제공하여, 고하중 고니켈 셀의 레이트 특성과 사이클 수명 향상에 기여할 수

있다.^{52,62}

고니켈 양극-SPCSE 계면 공학. 고니켈 양극과 SPCSE 계면은 황화물계 전고체전지의 성능과 수명을 결정하는 핵심 요소이다. 고니켈 NCM/NCA는 충전 말단에서 높은 산화 상태의 Ni 이온과 산소 공공을 형성하며, 이는 산소 방출과 표면 구조 재배열(계층형→스핀넬/록솔트 상 변환)을 유발한다. 황화물 전해질은 이러한 산소·전자 풍부 환경에서 산화 분해되어 인·황 기반 비전도성 상과 다공성 반응층을 형성한다. SPCSE에서는 고분자 상이 추가되어 계면 구조와 반응 경로가 복잡해지지만, 동시에 기계적·화학적 완충 기능을 제공할 수 있다.^{9,69}

계면 안정화를 위해 다양한 전략이 제안된다. 첫째, 고니켈 양극 표면에 인산염, 붕산염, oxyhalide, 불화물 등으로 구성된 박막 코팅을 도입하여 산소 방출과 전해질 분해를 억제하는 방법이 널리 연구되고 있다. 이들 코팅층은 Li⁺ 전도 경로를 유지하면서 안정한 완충층으로 작동해야 하며, 초기 계면 저항을 과도하게 증가시키지 않는 것이 중요하다. 둘째, 황화물 전해질 자체의 조성·도핑 및 표면 처리를 통해 산화 안정성을 개선하는 접근이 시도되고 있다. 예를 들어 할라이드 도핑, 음이온 혼합, 표면 유기층 코팅 등을 통해 고전압 환경에서의 분해 경로를 우회하거나 반응 속도를 늦추는 전략이 보고된다.^{67,70}

SPCSE 설계 관점에서는 고분자 상을 활용하여 계면의 기계적·화학적 환경을 조절하는 것이 또 다른 핵심 축이다. 고분자 상은 양극 코팅층과 황화물 전해질 사이에서 soft interlayer로 작용하여 충·방전 과정에서 발생하는 체적 변화와 응력을 흡수 분산시킬 수 있다. 또한 고분자 사슬의 화학 구조(에테르기, 카보닐기, 플루오로기 등)와 리튬염·첨가제 조합에 따라 계면에서의 리튬 이온 솔베이션 구조와 표면 반응 경로를 조절할 수 있다. 적절히 설계된 SPCSE 계면에서는 초기 사이클 동안 얇고 안정한 solid electrolyte interphase(SEI)/cathode electrolyte interphase(CEI) 층이 형성되고, 이후 두께와 조성이 크게 변하지 않도록 제어함으로써 장기 사이클 안정성을 확보할 수 있다.

전극·전해질 복합 구조 차원에서는 고니켈 양극 입자, 황화물 고체전해질, 고분자 바인더, 탄소 도전재의 3차원 분포를 최적화하여 전자·이온 전도 경로를 균형 있게 형성하는 것이 중요하다. 도전재가 양극 입자 주변에 균일하게 분포하고 황화물-고분자 상과 적절히 혼합되어야 고레이트 조건에서 수송 병목을 피할 수 있다. 반대로 특정 영역에 황화물과 탄소소가 과도하게 응집하면 국부 전위 분포와 열화 반응 집중이 발생할 수 있다. 따라서 SPCSE 계면 공학은 단순히 양극 표면 코팅을 넘어, 전극-SPCSE-전해질 삼자 구조 전체를 대상으로 한 다층·다상 설계 문제로 이해하는 것이 바람직하다.^{53,71}

황화물 고체전해질과 고니켈 양극 계면 문제. 황화물계 고

체전해질과 고니켈 양극의 계면은 전고체전지의 고에너지·장수명 구현을 가로막는 가장 큰 병목으로 지적된다. Ni ≥ 0.8 수준의 고니켈 계층형 양극은 높은 충전 상태에서 산소 공공 형성과 격자 산소 방출이 용이하며, 표면 구조가 스핀넬 또는 록솔트 상으로 재배열되는 경향을 보인다. 이러한 표면 활성화는 황화물 고체전해질(Li₆PS₄Cl, LGPS 등)의 산화 분해를 촉진하여 황산염, 인산염, 산화물 등으로 구성된 비전도성 분해층을 형성한다. 초기에는 완충층 역할을 할 수 있으나, 고전압·고하중 조건에서 반복 사이클링과 함께 두께가 증가하고 불균일성이 심화되어 계면 저항 상승, 국부 전위 구배, 과전압을 유발한다.^{9,45,69}

특히 면용량 4-5 mAh cm⁻² 이상의 두꺼운 고니켈 복합 양극에서는 이온전도 경로가 길어지고 조성 불균일성이 커져 성능 저하와 용량 감쇠가 직접적으로 나타난다. 화학적 열화 외에도 기계적·구조적 불일치가 계면 성능 저하를 가속한다. 황화물 고체전해질은 낮은 탄성률과 가스성을 가져 입자 간 소성 변형이 가능하지만, 고니켈 양극은 충·방전 반복에 따른 산소 방출과 구조 변화로 미세균열과 2차 입자 분해가 발생하기 쉽다. 고하중 복합 양극에서는 압축 및 사이클링 과정에서 발생하는 체적 변화가 황화물·활물질 계면에 응력 집중을 유발하여 미세 공극, 국부 박리, 입자 파쇄가 누적된다. 이러한 변화는 전자·이온 경로를 차단하고 분극을 높이며 황화물 분해를 촉진하는 악순환을 초래한다.^{50,52}

이를 완화하기 위해 다양한 계면공학 전략이 제안된다. 첫째, 양극 표면 코팅을 통한 안정화로, 인산염·Boron oxide·산화물·oxyhalide 계 박막 코팅은 산소 방출과 황화물 분해를 억제하며 Li⁺ 전도성을 유지하는 완충층으로 작동한다. 둘째, 황화물 고체전해질 자체의 조성·도핑·표면 처리를 통한 안정성 향상으로, 할라이드 도핑, 이원 음이온계 설계, 유기 분자 코팅 등이 산화 안정성을 높이고 보다 온화한 분해 경로를 유도한다. 셋째, 고분자·복합 고체전해질·바인더 기반 인터레이어 설계로, SPCSE를 계면에 삽입하여 화학 반응을 완충하고 기계적 응력을 분산시키며 입자 접촉을 균일하게 유지하려는 접근이 있다.^{67,68}

이때 고분자는 단순 접착제가 아니라 Li⁺ 전도 경로와 점탄성 완충 기능을 동시에 수행하는 유연한 인터레이어로 설계되어야 하며, 고니켈-황화물-고분자 삼자 계면의 상호작용 메커니즘 규명이 중요한 과제로 남아 있다.⁶¹

산화물/고분자 복합 고체전해질과 고니켈 양극

산화물 고체전해질의 특성과 한계. 산화물계 고체전해질은 넓은 전기화학적 안정창, 우수한 열적·화학적 안정성, 높은 기계적 강도를 바탕으로 고전압 고니켈 양극과의 조합에 유리한 후보로 평가된다.⁵⁶⁻⁵⁷ 대표적으로 가넷계 LLZO, 나이오븀 가넷, NASICON계 LATP 등이 있으며, 상온에서 10⁻⁴-10⁻³ S cm⁻¹

수준의 이온전도도를 달성하면서도 5 V 부근까지 안정한 전위창을 보인다.⁵⁸ 이러한 특성은 고니켈 양극의 고전압 작동 환경에서 산화 안정성을 확보하는 데 중요한 장점이다. 또한 높은 탄성률과 강도는 리튬 덴드라이트 억제 및 셀 팽창에 따른 구조적 안정성 측면에서 유리하다. 그러나 산화물 고체 전해질은 실질적인 전극-전해질 복합 구조에서 여러 한계를 보인다. 고밀도 세라믹 벌크체나 박막을 얻기 위해서는 일반적으로 1000 °C 전후의 고온 소결이 필요하며, 이는 공정 비용 증가와 성분 휘발·상분해 문제를 야기한다. 또한 세라믹 특유의 취성으로 인해 고니켈 복합 양극과의 접촉 면적 확보가 어렵고, 충·방전 과정에서 계면 균열과 박리가 발생하기 쉽다.^{58,59} 특히 두꺼운 고하중 NCM 전극에서는 세라믹 전해질이 국부 응력 집중 지점으로 작용하여 입자 균열과 계면 박리의 기점이 될 수 있다. 따라서 산화물계 고체전해질을 고니켈 양극에 적용하기 위해서는 세라믹 본체의 조성·미세구조 최적화와 더불어 고분자와의 복합화를 통한 기계적 완충 및 계면 접촉 향상이 필수적이다.³⁸

산화물/고분자 복합 설계 개념. 산화물/고분자 복합 고체 전해질은 산화물 세라믹 입자와 고분자 매트릭스를 결합하여 무기 상의 안정성과 고분자 상의 유연·가공성을 동시에 활용하는 구조이다.^{38,39} 크게 두 가지 아키텍처로 구분된다. 첫째, 고분자 연속 매트릭스 내에 산화물 입자가 분산된 polymer-in-ceramic 구조로, 고분자가 연속적인 이온전도 경로와 유연성을 제공하고, 산화물 필러는 결정성 억제와 Li⁺ 흡·탈착 사이트 제공을 통해 전도도와 강도를 향상시킨다.³⁴ 둘째, 산화물 세라믹 스켈레톤 내부에 고분자가 충전된 ceramic-in-polymer skeleton 구조로, 세라믹이 3차원 연속 경로를 형성하고 고분자가 공극과 계면을 채운다.⁵⁷

고니켈 양극과의 조합을 고려할 때, 고분자 연속상 구조는 대면적 코팅과 저온 공정이 가능하며 계면 적합성이 우수하다는 장점이 있다. 그러나 산화물 함량이 낮으면 고전압 안정성과 덴드라이트 억제 능력이 부족할 수 있다. 반면 세라믹 스켈레톤 구조는 안정성과 강도에서 유리하나 제조 공정이 복잡하고 대면적·저비용 생산에 제약이 따른다. 따라서 목표 에너지 밀도, 사이클 수명, 안전성, 공정 비용 등을 고려하여 산화물/고분자 비율과 구조를 결정해야 한다.³⁹

구조·조성 설계 전략. 산화물/고분자 복합계 설계의 핵심은 (i) 고분자 상의 이온전도 향상, (ii) 산화물 필러와의 계면 상호작용 최적화, (iii) 고니켈 양극과의 계면 안정성 확보이다.^{34,39} 고분자 측면에서는 PEO, PVDF-HFP, PAN, 공액 고분자 등이 사용되며, 리튬염 농도·가소제·이온성 액체 첨가 등을 통해 유리전이온도와 결정도를 조절한다. PEO는 산화물 필러와의 상호작용으로 결정성이 억제되면 비정질 영역이 증가하여 상온 전도도가 개선된다.³⁴ PVDF-HFP는 기계적 안정성과 필름화 능력을 기반으로 산화물 필러·이온성 액체와의 복합화를 통해 고전압 안정성과 강도를 동시에 확보할 수 있다.

산화물 필러로는 LLZO, NASICON계 등 고전압 안정 산화물이 사용되며, 입자 크기·형상·표면 조성이 고분자와의 상호작용에 큰 영향을 미친다. 표면 산소 공공을 가진 산화물은 고분자 사슬과 강한 상호작용을 형성하여 계면에서 Li⁺ 농도 구배와 특이한 전도 채널을 제공할 수 있다.⁴⁹ 필러 함량이 증가하면 결정성 감소와 강도 향상이 나타나지만, 과도한 함량은 응집과 공극 형성으로 전도도와 접촉성을 저하시킬 수 있다. 따라서 최적 함량과 입자 특성은 목표 전도도, 기계적 요구 특성, 계면 조건을 고려하여 설정해야 한다.⁴⁰

제조 공정과 적층 구조. 산화물/고분자 복합 고체전해질은 환경 안정성이 우수하여 다양한 용매·코팅 공정을 활용할 수 있다. 용액 캐스팅은 산화물 분말, 고분자, 리튬염을 용매에 분산·용해하여 슬러리를 도포·건조하는 방식으로, 조성 제어와 두께 조절이 용이하다. 다만 슬러리 안정성, 필러 응집, 건조 속도에 따른 농도 구배는 제어가 필요하다.⁴¹ 졸-겔 공정과 고분자 복합화를 결합하여 나노 크기의 산화물 네트워크를 형성하고 고분자를 충전하는 전략도 보고되며, 인쇄 공정과 3D 프린팅을 통한 패턴화·적층 접근도 제안되고 있다.⁵⁷

고니켈 양극과의 적층 구조에서는 복합막이 단순 전해질층을 넘어 계면 완충층·접촉층으로 기능하도록 설계하는 것이 중요하다. 예를 들어 고하중 NCM 전극 위에 복합막을 코팅하거나 라미네이션하면 표면 거칠기를 보상하고, 사이클링 동안 발생하는 부피 변화와 균열을 흡수할 수 있다. 복합막의 두께·탄성률·접착력은 전극 입자 크기, 바인더 함량, 집전체 접착 특성과 함께 최적화되어야 한다.³⁸

산화물 고체전해질과 고니켈 양극 계면 문제. 산화물계 고체 전해질(LLZO, Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃(LATP), Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P₃O₁₂(LAGP) 등)은 황화물계에 비해 넓은 안정창과 우수한 열적·화학적 안정성을 갖추어 고전압 고니켈 양극과의 조합에 상대적으로 유리하다.^{56,57} 그러나 실제 셀 구조에서는 여전히 높은 계면 저항과 구조적 열화가 관찰된다. 화학적 측면에서 LLZO는 5 V 부근까지 안정하나, 합성·가공 과정에서 형성되는 표면 탄산염·수산화물층, 불완전한 리튬화 상태, 불순물 상 등이 계면 반응 경로를 제공할 수 있다. 고니켈 양극의 산소 방출과 구조 재배열은 이러한 표면층과 반응하여 전도도가 낮은 혼합층을 형성할 위험이 있다.^{33,72-73}

기계적·공정적 측면에서 산화물 고체전해질은 높은 탄성률과 취성으로 인해 고하중 고니켈 양극과의 계면에서 기계적 부적합성이 두드러진다. 산화물 전해질은 일반적으로 700-1000 °C 소결을 통해 치밀화되며, 이 과정에서 열팽창 계수 차이와 화학 반응성 차이로 계면 응력과 반응층이 형성될 수 있다. 양극과 전해질을 함께 소결할 경우 금속 이온 확산과 새로운 상 형성으로 계면 전도도가 저하될 수 있으며, 전해질을 먼저 소결한 후 양극을 적층하는 경우에도 밀접한 접촉 확보가 어렵고, 프레스·라미네이션 과정에서 공극과 접촉 손실이 발생하기 쉽다. 두꺼운 고하중 전극에서는 충·방전으로 인한 입

자 팽창·수축과 미세균열이 산화물 계면에 반복적인 응력을 가해 균열, 접촉 면적 감소, 국부 열화 반응으로 이어진다.^{59,63,74}

이러한 문제를 완화하기 위해서는 양극 표면 코팅, 산화물 표면 제어, 고분자 완충층, 산화물/고분자 복합 계면층을 연계한 다층 설계가 필요하며, 구체적인 계면 공학 전략은 다음 절에서 다룬다.^{1,37,38}

결국 산화물 고체전해질-고니켈 양극 계면의 핵심 과제는 고전압·고하중 조건에서도 낮은 계면저항과 안정한 기계적 접촉을 유지할 수 있는 다층·다상 구조 설계이다. 산화물/고분자 복합 고체전해질과 기능성 고분자 바인더는 이러한 계면 설계에서 중요한 도구로 활용될 수 있으며, 양극·코팅층-산화물/고분자 복합-산화물 고체전해질로 이어지는 다층 구조를 통해 화학 반응 완충, 이온전도 경로 조정, 기계적 안정성 확보가 가능하다.

앞서 논의한 바와 같이, 고니켈 양극과 고체전해질 사이의 계면 문제는 황화물계와 산화물계에서 서로 다른 양상으로 나타난다. 황화물계에서는 고전압 양극에 의한 산화 분해와 비전도성 분해층 형성이 주요 문제인 반면, 산화물계에서는 높은 계면 저항, 취성에 따른 균열, 세라믹-전극 간 접촉 불량 등이 핵심 한계로 작용한다. Table S2는 이러한 황화물계 및 산화물계 고체전해질과 고니켈 양극 계면에서의 주요 문제, 고하중 전극에서의 영향, 화학적 완화 전략, 구조·기계적 설계 전략, 그리고 고분자 바인더와 인터레이어의 역할을 비교하여 요약한 것이다.

고니켈 양극산화물 복합 계면 공학. 앞 절에서 정리한 산화물 고체전해질-고니켈 양극 계면의 화학적·기계적 한계를 완화하기 위해서는 단일 소재의 안정성 향상만으로는 충분하지 않으며, 양극 표면 코팅층, 산화물/고분자 복합막, 고분자 완충층을 연계한 다층 계면 설계가 필요하다. 특히 고전압 고하중 양극에서는 계면의 화학 반응 억제와 고체-고체 접촉 유지가 동시에 요구되므로, 계면층은 Li^+ 전도성, 화학적 안정성, 기계적 순응성, 전극 표면 젖음성을 함께 만족해야 한다.

가장 널리 사용되는 접근은 고니켈 양극 표면에 얇은 무기 코팅층을 도입하고, 그 위에 산화물/고분자 복합 고체전해질을 적층하는 방식이다. LiNbO_3 , Li_3PO_4 , 불화물, oxyhalide 계 코팅층은 양극 표면과 산화물 전해질 사이의 직접 접촉을 완화하면서 안정한 Li^+ 전달 경로를 제공할 수 있다. 그러나 코팅층 자체가 지나치게 두껍거나 불균일하면 초기 계면 저항이 증가할 수 있으므로, 코팅층의 두께, 조성, 표면 균일성은 복합 전해질층의 이온전도도와 함께 최적화되어야 한다. 이때 산화물 필러는 고전압 환경에서 안정한 무기 이온전도 경로와 기계적 지지체로 작용하며, 고분자 상은 코팅층과 양극 입자 사이의 미세 간극을 채워 계면 접촉을 보완한다.^{38,57,69}

산화물/고분자 복합막의 설계에서는 세라믹 필러의 종류와 함량뿐 아니라 고분자 매트릭스의 극성기, 리튬염 해리 능력, 점탄성 특성이 중요하다. 산화물 입자의 표면 결함, 산소 공

공, 수산기 또는 기능화된 표면기는 고분자 사슬 및 리튬염과 상호작용하여 계면 접촉과 Li^+ 전달을 조절할 수 있다. 따라서 산화물 필러는 단순한 기계적 보강재가 아니라, 고분자 상과 함께 계면 앵커링과 이온전도 경로를 형성하는 기능성 구성 요소로 설계되어야 한다. 이러한 관점에서 산화물 표면 개질, 고분자 작용기 도입, 리튬염 또는 이온성 액체 첨가는 복합막의 전도도와 계면 안정성을 동시에 향상시키는 유효한 전략이 될 수 있다.^{38,75-79}

또한 고니켈 양극-산화물/고분자 복합 계면은 단순한 평면 계면이 아니라, 복합 양극 내부까지 확장되는 3차원 연속 구조로 설계될 필요가 있다. 예를 들어 산화물/고분자 복합 상을 양극 표면에만 도입하는 것이 아니라, 고하중 NCM 전극 내부의 공극과 입자 간 간극까지 부분적으로 침투시키면 전극 두께 방향으로 보다 연속적인 Li^+ 전도 경로를 형성할 수 있다. 이러한 구조는 국부 계면에 집중되는 전류와 응력을 분산시키고, 두꺼운 전극에서도 보다 균일한 반응 분포를 유도할 수 있다. 따라서 향후 산화물/고분자 복합 계면 설계는 양극 표면 보호층에서 전극 내부-계면-전해질층을 연결하는 연속 복합 네트워크로 확장되어야 한다.^{38,75}

결국 고니켈 양극-산화물/고분자 복합 계면 공학의 핵심은 화학적으로 안정한 무기 계면층, 이온전도성을 갖는 산화물 필러, 기계적 순응성을 제공하는 고분자 상을 하나의 통합 구조로 조합하는 데 있다. 이를 위해서는 계면저항, 접착력, 탄성률, 전극 두께 방향의 이온전도도, 사이클 후 계면 조성 변화를 함께 평가해야 하며, 단순한 초기 전도도나 단일 계면 저항 값만으로는 계면 설계의 유효성을 판단하기 어렵다. 이러한 통합적 접근은 고전압·고하중 산화물계 전고체전지에서 장기 사이클 안정성과 공정 확장성을 동시에 확보하기 위한 핵심 전략이 될 수 있다.

고니켈 양극-고체전해질 계면 문제는 단순한 계면 화학 문제에 국한되지 않으며, 전극 제조 공정과 복합 전극 미세구조에 의해 크게 증폭될 수 있다. 특히 고하중 NCM 양극에서는 전극 두께 증가에 따라 Li^+ 수송 경로의 tortuosity가 증가하고, 고체전해질 분포 불균일, 도전재-고체전해질 간 부반응, 압축 또는 풀프레싱 과정에서의 세라믹 입자 파쇄와 재배향, 공극 구조 변화가 함께 발생할 수 있다.⁵⁰⁻⁵⁴ 이러한 구조적·공정적 요인은 계면 저항, 국부 전류 집중, 기계적 접촉 손실을 동시에 유발하므로, 전고체전지의 계면 설계는 소재 조성이나 표면 코팅만으로 완결될 수 없다. 따라서 다음 장에서는 건식공정과 이온전도성 고분자 바인더를 중심으로, 복합 양극과 복합 고체전해질의 미세구조, 이온전도 경로, 기계적 일체성을 함께 제어하는 구현 전략을 논의한다.

건식공정과 이온전도성 고분자 바인더 설계

습식공정의 한계와 건식공정의 필요성. 슬러리 기반 습식

공정은 리튬이온전지 산업에서 검증된 전극 제조 기술이지만, 전고체전지에서는 고체전해질의 화학적 안정성, 전극 내 고체-고체 접촉, 고하중 전극의 균일성 측면에서 여러 한계를 보인다. 특히 황화물계 고체전해질은 NMP와 같은 극성 용매 및 잔존 수분에 민감하여, 슬러리 제조와 건조 과정에서 분해가 촉진될 수 있다. 이 과정에서 이온전도도 저하, 불순물 상 형성, 계면 저항 증가가 발생하며, 최종 복합 전극의 전기화학적 성능을 제한한다.^{26,49} 산화물계 고체전해질은 황화물계보다 환경 안정성이 우수하지만, 고함량 세라믹 필러와 고분자 바인더를 포함하는 고하중 전극을 습식공정으로 제조할 경우 필러 응집, 건조 중 농도 구배, 계면 접촉 불균일, 두꺼운 전극 내 공극 제어 문제가 발생할 수 있다.

이러한 한계를 극복하기 위해 용매 사용을 최소화하거나 완전히 제거하는 건식 전극 공정(dry electrode technology, dry-film process)이 전고체전지 제조의 유력한 대안으로 주목받고 있다.^{19,61} 건식공정은 일반적으로 분말 혼합, 고전단 혼련, 압축, 롤프레스 단계로 구성되며, 용매 제거 및 건조 공정을 생략할 수 있어 공정 단순화, 에너지 절감, 스케일업 측면에서 장점을 가진다. 또한 고형분 함량이 높은 조성에서도 고밀도 전극과 자립형 전해질막을 제조할 수 있어, 고하중 고니켈 복합 양극과 박막 고체전해질층 구현에 적합하다.^{61,65} 그러나 건식공정에서는 바인더의 역할이 단순 접착을 넘어 입자 네트워크 형성, 섬유화, 공극 충전, 계면 접촉 유지, 이온 수송 보조 기능까지 확장되므로, 바인더의 화학 구조와 공정 중 변형 거동을 함께 고려해야 한다.^{61,76}

PTFE 기반 건식공정의 장점과 한계. 전고체전지 건식공정에서 가장 널리 사용되어 온 고분자 바인더는 polytetrafluoroethylene (PTFE)이다. PTFE는 고전단 혼합 과정에서 섬유화(fibrillation)를 일으켜 활물질, 고체전해질, 도전제 입자를 3차원 네트워크로 결합할 수 있다.^{61,64} 이러한 섬유화 특성은 용매 없이도 전극 또는 전해질막의 기계적 일체성을 확보하게 하며, 롤프레스를 통해 고밀도 dry-film 전극을 제조할 수 있게 한다. 황화물계에서는 PTFE를 이용한 건식공정이 용매 유발 분해를 피할 수 있다는 점에서 특히 유리하며, 산화물계에서도 고함량 세라믹 입자를 포함하는 자립형 복합막 제조에 활용될 수 있다.^{11-12,61,64}

건식공정용 바인더는 기존 슬러리 기반 바인더와 구별되는 물성을 요구한다. 습식공정에서 바인더는 용매 내 분산성, 슬러리 점도 조절, 건조 후 집전체와 활물질 사이의 접착력이 주요 설계 요소인 반면, 건식공정에서는 용매 없이 분말 혼합, 고전단 혼련, 압축, 롤프레스를 거치는 동안 입자들을 결합할 수 있는 섬유화 능력과 기계적 응집력이 핵심적이다. 따라서 건식공정용 바인더는 전단 하에서 적절히 변형·연신되어 3차원 네트워크를 형성해야 하며, 압축 및 롤프레스 후에도 전극 또는 전해질막의 구조적 일체성을 유지할 수 있어야 한다. 동시에 과도한 바인더 피복은 활물질-고체전해질 접촉과 Li^+ 전달을 방해할 수 있으므로, 섬유화 정도, 바인더 함량,

입자 표면 피복성, 공극 구조를 함께 최적화해야 한다.^{61,64,76}

그러나 PTFE 기반 건식공정은 명확한 한계를 가진다. 첫째, PTFE는 전자전도성과 이온전도성이 모두 낮은 절연성 바인더이므로, 고하중 복합 양극에서 바인더가 과도하게 분포하면 Li^+ 수송 병목이 발생할 수 있다.^{61,76} 둘째, PTFE 섬유가 고체전해질 또는 활물질 표면을 지나치게 감싸면 입자 간 접촉 면적을 감소시키고, 실제 유효 이온전도 경로를 차단할 가능성이 있다.^{12,64} 셋째, PTFE의 전기화학적 안정성은 전위 조건에 따라 달라진다. 다만 이러한 저전위 안정성 문제는 고니켈 양극 건식공정 자체보다는 주로 리튬금속 음극 또는 황화물 고체전해질막/리튬 계면에서 중요하게 다루어져야 한다. 특히 황화물 전해질막과 리튬금속 음극 사이 계면에서는 PTFE가 장기 사이클링 동안 분해되거나 전도성이 낮은 탄소 상으로 변환되어 계면 저항 증가와 수명 저하를 유발할 수 있음이 보고되었다.^{75,80,81} 따라서 고니켈 양극용 건식 바인더로서 PTFE의 한계는 주로 낮은 Li^+ 전도성과 입자 접촉 차단 가능성에 있으며, 저전위 분해 문제는 음극 계면 또는 전해질막/리튬 계면 설계에서 별도로 고려하는 것이 타당하다.⁸²⁻⁸⁴

이러한 관점에서 최근 연구는 PTFE의 섬유화 능력을 유지하면서도 Li^+ 전도성, 계면 접착성, 전기화학적 안정성을 부여할 수 있는 이오노머, 공중합체, 기능성 고분자 바인더로 확장되고 있다.^{75,82,84} 특히 건식공정에서 바인더는 단순한 비활성 결합체가 아니라, 고체전해질-활물질-도전제 사이에서 이온전도 경로와 기계적 네트워크를 동시에 조절하는 활성 구성 요소로 이해되어야 한다.^{10,75}

건식공정에서는 바인더의 섬유화 거동, 분말 혼합 조건, 압

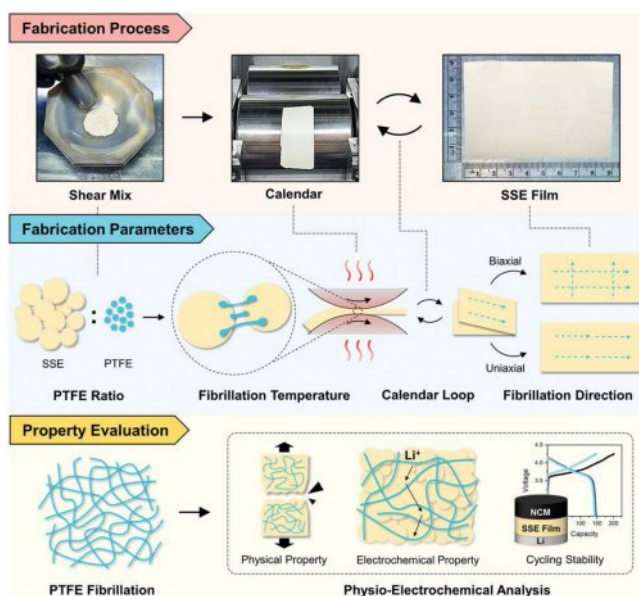


Figure 1. Schematic showing fabrication process, fabrication parameters, and property evaluation of dry-processed SSE film. ©2023 Wiley-VCH GmbH.¹³

축 및 톨프레싱 조건이 최종 전극 또는 전해질막의 미세구조를 직접적으로 결정한다. Figure 1은 dry-processed solid electrolyte film의 제조 과정과 주요 공정 변수, 그리고 제조된 필름의 물성 평가 항목을 개략적으로 나타낸 것이다. 이와 같이 건식공정에서는 용매 기반 슬러리 유변학보다 전단력, 압축 압력, 톨프레싱 조건, 바인더 네트워크 형성이 핵심 공정 변수로 작용한다.

황화물계 건식 전극에서의 Li^+ 전도성 이오노머 바인더. 황화물계 전고체전지에서는 고체전해질의 높은 이온전도도와 낮은 성형 온도 덕분에 건식공정 적용 가능성이 크다. 그러나 고하중 Ni-rich NCM/NCA 복합 양극에서는 활물질 함량 증가와 전극 두께 증가로 인해 Li^+ 수송 경로가 길어지고, 고체전해질과 도전재의 공간 분포가 성능을 크게 좌우한다.⁵⁰⁻⁵² 이때 이온전도성이 없는 PTFE 바인더만 사용할 경우 바인더 영역이 전기화학적으로 비활성인 dead volume으로 작용하여, 고율 성능과 장기 사이클 안정성을 저하시킬 수 있다.^{61,76} 이를 해결하기 위해 황화물계 dry-film 양극에서는 섬유화 가능성과 Li^+ 전도성을 동시에 갖는 이오노머형 바인더가 중요한 대안으로 제시되고 있다.^{17,28-29,55}

대표적인 사례로, Li^+ 전도성 이오노머인 poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoro(3-oxa-4-penten-sulfonic acid))의 리튬염(PTFE-co-PFSA-Li)이 황화물 기반 건식 복합 양극에 적용되었다. 101-104 이 바인더는 PTFE 골격이 제공하는 기계적 안정성과 섬유화 가능성을 유지하면서, 측쇄의 술폰산기 리튬염을 통해 Li^+ 를 주된 이동 종으로 하는 single-ion-conducting 특성을 제공한다. NCM 활물질, $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ 황화물 전해질, 도전재, PTFE-co-PFSA-Li 바인더를 건식 혼합-압축-톨프레싱하면 고밀도 복합 양극을 제조할 수 있으며, 이오노머 바인더는 황화물 입자와 NCM 표면에 균일하게 분포하여 입자 결합과 공극 충진에 기여한다.^{17,28-29,55}

이오노머 바인더의 핵심 장점은 바인더 상 자체가 Li^+ 전도 경로로 작용한다는 점이다. 즉, 기존 PTFE 바인더가 기계적 결합만 제공하는 것과 달리, Li^+ 전도성 이오노머는 황화물 세라믹 네트워크 사이의 단절된 영역을 보완하고, 활물질-고체전해질-바인더 사이의 연속적인 이온전도 경로를 형성할 수 있다.^{17,28-29,55} 전기화학적 성능 측면에서도 PTFE-co-PFSA-Li 바인더 기반 NCM/ $\text{Li}_6\text{PS}_4\text{Cl}$ 건식 복합 양극은 0.1 C에서 약 180 mAh g^{-1} , 약 3.05 mAh cm^{-2} 의 초기 방전 용량을 달성하고, 0.5 C에서 300사이클 후 초기 용량의 약 90%를 유지하는 우수한 사이클 안정성을 보였다.⁶³ Nafion-Li 바인더 적용 사례에서도 초기 용량, 고율 성능, 장기 사이클 특성이 모두 개선되었으며, 이는 바인더가 Li^+ 전도 경로와 계면 접촉 네트워크를 동시에 제공하기 때문으로 해석된다.^{63,84}

이 두 사례는 황화물계 전고체전지에서 건식공정과 고분자 바인더를 결합할 때, 바인더를 단순한 기계적 결합재가 아닌 Li^+ 전도 기능과 계면 공학을 동시에 수행하는 활성 구성 요

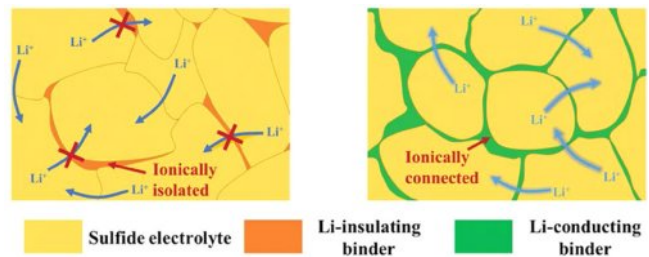


Figure 2. Li-insulating binder and Li-conducting binder, and the highlighted blue arrows indicate Li^+ ion pathways enabled by the Li-conducting binder. ©2024 The Author(s). Advanced Science published by Wiley-VCH GmbH.³⁷

소로 설계해야 함을 보여준다.^{67,85} 나아가 고니켈 NCM 양극을 사용하는 고하중 dry-film 전극 설계에서는 황화물 세라믹의 고전도 네트워크와 이오노머 바인더의 Li^+ 전도·기계적 보완 기능을 통합하여, 세라믹 연속상-고분자 기능층-도전재 네트워크가 상호 연계된 3차원 복합 구조를 구현하는 것이 중요하다.^{67,85} 이러한 관점은 산화물계 복합 전해질 및 건식공정, 리튬금속·실리콘 음극으로의 확장에서도 유효한 설계 원리로 활용될 수 있다.^{63,74}

Li^+ 전도성 바인더의 역할은 비전도성 바인더와 비교할 때 더욱 명확하게 드러난다. Figure 2는 Li^+ 절연성 바인더와 Li^+ 전도성 바인더가 복합 양극 내에서 서로 다른 이온전달 경로를 형성하는 과정을 모식적으로 보여준다. 비전도성 바인더는 입자 결합에는 기여하지만 바인더가 분포한 영역이 Li^+ 수송의 dead volume으로 작용할 수 있는 반면, Li^+ 전도성 바인더는 활물질-고체전해질-바인더 사이의 단절된 이온전도 경로를 보완하여 고하중 전극에서의 수송 저항을 낮출 수 있다.

산화물계 건식공정과 고분자 바인더 설계. 산화물계 고체전해질은 황화물계보다 공기·수분 안정성이 높고 다양한 용매 공정과의 호환성이 우수하지만, 높은 소결 온도, 세라믹 취성, 계면 접촉 불량이라는 고유한 한계를 가진다.⁵⁶⁻⁵⁹ LLZO, LLZTO, LATP, LAGP와 같은 산화물계 고체전해질은 높은 기계적 강도와 넓은 전기화학적 안정창을 제공하지만, 고밀도 전해질막 제조에는 일반적으로 고온 소결이 요구되며, 고니켈 양극 또는 고분자 상과 직접 결합할 때 열팽창 차이와 계면 응력으로 인해 균열과 박리가 발생할 수 있다.^{31-34,56-59} 따라서 산화물계에서는 고온 소결을 대체하거나 보완할 수 있는 저온·저압 건식공정과 기능성 고분자 바인더 설계가 중요하다.^{38,39,62,63}

최근에는 LLZO 또는 LLZTO 분말과 PTFE를 건식 혼합한 후 톨프레싱하여 3차원 PTFE-산화물 골격을 형성하고, 이를 리튬염 용융체 또는 고분자 매트릭스로 후함침하여 자립형 복합 전해질막을 제조하는 접근이 보고되고 있다.^{74,82-83} 이러한 건식 세라믹-고분자 골격 형성 후 후함침하는 전략은 산화물

입자의 높은 함량과 기계적 지지력을 유지하면서, 고분자 또는 리튬염 상을 통해 계면 접촉과 Li^+ 전달을 보완할 수 있다는 장점을 가진다.^{74,83} 또한 산화물 필러를 고분자 네트워크 내부에 균일하게 분산시키면 고분자의 결정성 억제, 기계적 강도 향상, 계면 안정성 개선 효과를 동시에 얻을 수 있다.^{34,38,39}

또 다른 방향으로서는 건식 또는 극저량 용매 공정을 통해 3차원 네트워크형 고분자 전해질을 제조하고 이를 산화물 필러와 결합하는 전략이 있다. 예를 들어 셀룰로오스 나노결정체(CNC) 골격과 PAN 매트릭스로 구성된 hard-soft 이중 고분자 시스템을 건식에 가까운 공정으로 형성한 뒤, 전해질 및 전극과 핫프레스로 접합하여 전고체전지를 구현한 사례가 보고되었다.⁷⁴ 이 방식은 소량의 용매만 사용하면서도 높은 전도도와 양극 밀착 특성을 확보할 수 있음을 보여준다. 이러한 개념은 산화물계에도 적용 가능하며, 산화물 필러를 CNC/고분자 골격 내에 분산시킨 dry-processable 복합 전해질로 확장될 수 있다.^{38,39,74}

산화물계에서 건식공정과 바인더 설계를 통합적으로 고려할 때에는 몇 가지 조건이 동시에 충족되어야 한다. 첫째, 바인더는 산화물 표면의 결합, 산소 공공, 수산기 또는 기능화된 표면과 선택적으로 상호작용하여 세라믹-고분자 계면 앵커링을 강화해야 한다. 둘째, 저온 압축 또는 경화만으로도 입자 간 접촉과 필름화를 확보할 수 있어야 하며, 이를 통해 고온 소결 없이도 치밀한 복합막 또는 복합 전극 구조를 형성해야 한다. 셋째, 반복 충·방전 및 온도 변화에 따른 응력을 흡수할 수 있도록 적절한 탄성률과 연신율을 가져야 한다. 넷째, 고전압 양극, 도전재, 산화물 고체전해질, 리튬염과의 화학적·전기화학적 호환성을 확보해야 한다.

따라서 산화물계 건식공정용 고분자 바인더는 단순한 성형 보조제가 아니라, 세라믹 입자 간 결합, 고분자-세라믹 계면 앵커링, Li^+ 전달 보조, 기계적 완충을 동시에 수행하는 다기능성 소재로 설계되어야 한다. 특히 고니켈 양극과 산화물/고분자 복합 전해질을 연결하는 계면에서는 바인더가 기계적·이온전도성 다리 역할을 수행함으로써, 고온 소결 없이도 고밀도·고하중 복합 전극 구조 구현을 가능하게 할 수 있다.

건식공정-바인더-복합 구조 통합 설계 지침. 건식공정과 이온전도성 고분자 바인더를 중심으로 전고체전지용 복합 전해질과 복합 양극을 설계하기 위해서는 공정, 구조, 계면, 전기화학 성능을 하나의 연계된 시스템으로 이해해야 한다. 첫째, 바인더는 단순 접착제를 넘어 Li^+ 전도 경로, 계면 앵커링, 기계적 완충, 공정 유연화를 동시에 결정하는 멀티기능성 소재로 설계되어야 한다.⁸⁶⁻⁹⁰ 이를 위해 황화물계와 산화물계 각각에 대해 목표 이온전도도, 탄성률, 연신율, 공정 온도, 화학적 안정성, 전기화학적 안정성, 계면 작용기 조건을 명확히 설정하고, 후보 고분자·공중합체·이오노머를 체계적으로 스크리닝해야 한다.

둘째, 건식공정 조건과 바인더 구조 사이의 상관관계를 정

량적으로 규명해야 한다. 혼합 방식, 전단력, 혼합 시간, 압축 압력, 롤프레스 온도과 속도는 바인더의 섬유화 정도, 세라믹 입자의 파쇄·재배향, 공극 구조, 입자 간 접촉 면적에 직접적인 영향을 미친다.^{61,65} 따라서 건식공정의 최적화는 단순히 전극 밀도나 필름 강도만으로 판단해서는 안 되며, 공정 후 형성되는 세라믹-고분자-전극 입자 네트워크가 실제 Li^+ 및 전자 수송에 어떻게 기여하는지를 함께 평가해야 한다.

셋째, 황화물계와 산화물계는 서로 다른 바인더 설계 조건을 요구한다. 황화물계에서는 공기·수분·용매 민감성을 고려하여 저극성 또는 무용매 조건에서 가공 가능하고, 황화물 분해를 촉진하지 않으며, Li^+ 전도성을 제공하는 이오노머형 바인더가 유리하다.^{17,28,29,55,71,75,84} 반면 산화물계에서는 세라믹 표면과 강한 상호작용을 형성하는 작용기, 저온·저압 성형성, 계면 균열을 흡수할 수 있는 점탄성, 고전압 안정성이 중요하다.^{38,39,62,63} 따라서 건식공정용 바인더는 고체전해질 종류에 따라 차별화되어야 하며, 단일 범용 바인더보다 전해질-전극 조합에 맞춘 맞춤형 바인더 설계가 필요하다.

넷째, 건식공정과 바인더 설계는 양극에만 국한되지 않고 전해질층과 음극 계면까지 확장되어야 한다. 고하중 고니켈 양극에서는 바인더가 활물질-고체전해질-도전재 사이의 3차원 네트워크를 안정화해야 하며, 리튬금속 또는 실리콘 음극에서는 계면 접촉 유지, 체적 변화 완충, 부반응 억제 기능을 수행해야 한다.^{62,64} 따라서 향후 전고체전지 설계에서는 동일한 바인더 설계 철학을 양극, 고체전해질막, 음극 계면에 일관되게 적용하는 전극 양단 통합 설계가 필요하다.^{62,64}

실제 대면적·대량 제조 관점에서는 여전히 해결해야 할 과제가 남아 있다. 첫째, 건식 혼합과 롤프레스 과정에서 전극 폭 방향 및 두께 방향으로 바인더 섬유화와 고체전해질 분포를 균일하게 유지하는 것이 쉽지 않다. 둘째, 고함량 세라믹 또는 황화물 고체전해질을 포함하는 복합 전극에서는 압축 중 입자 파쇄, 공극 재배열, 국부 밀도 구배가 발생할 수 있으며, 이는 대면적 셀에서 전류 분포와 계면 저항의 불균일성으로 이어질 수 있다. 셋째, 황화물계에서는 수분·산소 노출 제어, H_2S 발생 억제, 건식공정 장비의 밀폐·건조 환경 유지가 필수적이며, 산화물계에서는 고경도 세라믹 분말의 마모성, 롤프레스 중 균열, 저온 접합의 재현성이 중요한 공정 이슈로 남아 있다. 마지막으로, 실험실 규모에서 확인된 바인더-고체전해질-전극 계면 설계가 대면적 전극, 적층 셀, 장기 사이클 조건에서도 동일하게 유지되는지 검증하기 위해서는 표준화된 공정 변수, 품질 관리 지표, 장기 내구성 평가가 필요하다.

결론적으로, 건식공정 기반 전고체전지에서 고분자 바인더는 더 이상 비활성 접착제가 아니라, 전극·전해질·계면·공정을 연결하는 핵심 설계 변수이다. 황화물계에서는 고전도·고밀도 SPCSE dry-film과 Li^+ 전도성 이오노머 기반 고니켈 복합 양극의 조합이 유망하며, 산화물계에서는 건식 세라믹-고분자

골격, 무소결 접합, dry-processable polymer electrolyte와의 융합이 중요한 방향으로 제시된다.^{9,63,74} 향후에는 세라믹 연속 네트워크와 이온전도성 고분자 네트워크를 동시에 설계하여, 두꺼운 복합 전극·박막 전해질·음극으로 이어지는 연속적인 이온·전자 네트워크와 기계적 완충 구조를 구현하는 것이 전고체전지 상용화를 위한 핵심 과제가 될 것이다.

음극의 문제점과 전고체전지에서의 고분자 바인더

리튬금속-황화물계 고체전해질. 앞서 건식공정 절에서 언급한 PTFE의 저전위 안정성 문제는 고니켈 양극보다 리튬금속 음극 또는 황화물 전해질막/리튬 계면에서 중요하며, 음극 계면용 바인더와 인터레이어는 기계적 접촉 유지뿐 아니라 환원 안정성까지 동시에 만족해야 한다.^{75,81}

리튬금속-황화물 고체전해질 계면은 높은 화학 반응성과 덴드라이트 문제로 인해 전고체전지에서 가장 취약한 인터페이스로 꼽힌다.^{62,64} 리튬은 황화물 전해질을 강하게 환원하여 황화리튬·인화리튬 등 전기화학적으로 비활성인 분해층을 두껍게 형성하며, 이 층은 낮은 전도도와 취약한 기계적 특성으로 인해 사이클링 동안 균열과 국부 전류 집중을 유발한다. 동시에 황화물 고체전해질은 세라믹 특유의 취성과 리튬금속의 높은 연화성 차이로 인해 충·방전 과정에서 계면 접촉이 쉽게 저하되며, 이는 급격한 계면저항 증가와 조기 셀 실패로 이어진다.⁶⁵ 이를 해결하기 위해 황화물 고체전해질과 리튬 사이에 고분자 기반 완충 계층을 도입하는 전략이 활발히 연구되고 있다. 대표적 접근은 Li^+ 전도성 젤·고분자 인터레이어를 리튬 표면에 삽입하여 황화물과의 직접 접촉을 차단하면서도 이온전도 경로를 유지하는 것이다.⁶⁶ 예를 들어, *in situ* 형성된 Li^+ 전도성 gel polymer interlayer는 균일한 Li^+ 플럭스와 밀착된 고체-고체 접촉을 제공하여 황화물 분해와 덴드라이트 성장을 억제하였고, 리튬-리튬 대칭 셀에서 장시간 안정적인 도금/박리 성능과 높은 임계전류밀도를 달성하였다.⁶⁸ 최근에는 자가치유 기능을 가진 고분자 전해질을 리튬과 황화물 계면에 도입하여, 사이클링 중 발생하는 균열을 동적 공유결합·수소결합 재형성으로 보완함으로써 장수명 사이클과 낮은 계면저항을 유지한 사례도 보고되었다.⁴⁷ 따라서 황화물계에서도 고분자 인터레이어·바인더는 단순 보조층을 넘어 계면 화학·기계적 접촉·이온 수송을 동시에 조율하는 핵심 설계 변수임이 확인된다. 새로운 고분자 바인더 개념은 리튬-황화물 계면에도 적용될 수 있으며, 환원 안정성, 유리한 무기 상(LiF · Li_2S · Li_3N 등) 유도 능력, 자가치유·점탄성 응답을 통한 접촉 유지 기능을 설계 변수로 포함시킴으로써 양극과 음극을 아우르는 일관된 설계 철학을 구현할 수 있다.⁴⁸ 향후 연구에서는 바인더의 화학구조, 계면 분해층 조성, 응력 분포와 덴드라이트 성장 거동 간 상관관계를 정량적으로 규명하는 것이 필요하다.

리튬금속-산화물계 고체전해질: 고분자 완충층. 산화물계 고체전해질(LLZO, LATP 등)과 리튬금속 계면에서도 높은 계면저항, 기계적 접촉 문제, 덴드라이트 유도 균열이 주요 도전 과제로 남아 있다. LLZO는 높은 전도도와 넓은 안정창을 가지지만, 실제 리튬금속과 접촉 시 불균일한 도금/박리와 높은 계면저항이 보고되며, 세라믹의 낮은 변형성과 리튬의 큰 체적 변화 간 부적합이 균열과 박리를 유발한다.⁴⁸ 해결하기 위해 리튬-산화물 계면에 얇은 고분자 또는 복합 전해질 완충층을 삽입하는 전략이 제안된다. 예를 들어, PEO 기반 고분자 층을 LLZO 표면에 코팅한 경우 계면저항이 크게 감소하고 안정적인 도금/박리 특성이 확보되었다.³⁴ 이러한 고분자 완충층은 점접촉을 분산시키고 국부 응력을 완화하며 Li^+ 전도 경로를 제공하여 계면 저항과 덴드라이트 유발 균열을 억제한다. LATP와 리튬금속 사이의 화학 불안정성을 완화하기 위해 SnO_2 기반 그래디언트 버퍼층을 도입한 사례도 있으며, 여기에 고분자 또는 복합층을 결합하면 기계적 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.⁵⁸ 최근 리뷰에서는 이러한 고분자 버퍼층·복합 인터레이어를 통해 세라믹-리튬 계면을 유연하면서도 이온전도성이 높은 인공 SEI로 재설계하는 것이 실용화를 위한 핵심이라고 강조한다.^{38,39,49} 따라서 산화물계 바인더 설계는 무소결 접합과 계면 앵커링 관점에서 접근될 수 있으며, 이는 고니켈 양극-산화물 계면뿐 아니라 리튬-산화물 계면에도 동일한 철학으로 확장 가능하다. 구체적으로는 (i) 산화물 표면 결합·작용기와의 강한 상호작용을 통한 계면 앵커링, (ii) Li^+ 전도 채널과 유연한 기계적 쿠션 제공, (iii) Li 접촉 전위에서 안정하거나 LiF · Li_3PO_4 등 전도성이 유지되는 보호층 유도 기능을 목표로 할 수 있다.

이러한 산화물/고분자 복합 인터페이스 설계의 대표적 예로, 산소 공공이 도입된 LLZTO(OV-LLZTO)와 PEO의 계면 상호작용을 들 수 있다. Figure 3은 OV-LLZTO/PEO 복합 구조에서 산화물 표면 결합이 PEO 사슬과 강한 계면 앵커링을 형성하고, 이를 통해 Li^+ 전도도, 기계적 특성, 계면 접촉 균일성이 동시에 향상될 수 있음을 보여준다. 이러한 결과는 산화물 필라가 단순한 무기 충전제가 아니라, 고분자 전해질 또는 인터레이어와 결합하여 이온전도 경로와 기계적 완충 기능을 함께 제공하는 활성 계면 구성 요소로 작용할 수 있음을 시사한다.



Figure 3. Proposed working mechanisms for OV-LLZTO/PEO in an all-solid-state battery. ©2023 Wiley-VCH GmbH.⁷⁸

실리콘 음극에서의 고분자 바인더 디자인. 실리콘 음극은 전고체전지에서 높은 용량을 제공할 수 있는 유력 후보이지만, 큰 체적 변화와 취약한 SEI로 인해 계면 불안정성이 심각하다.^{49,54} 액체 전해질 기반 실리콘 전극 연구는 바인더 설계가 계면 화학, 기계적 안정성, SEI 형성에 미치는 영향을 잘 보여준다. 예를 들어, polyacrylic acid(PAA), carboxymethylcellulose(CMC), 교차결합 PAA-CMC 바인더는 Si 표면과의 강한 수소결합·이온결합을 통해 접착력을 높이고, 초기 사이클에서 전해질 환원 반응을 조절하여 얇고 안정한 SEI 형성을 유도함으로써 polyvinylidene fluoride(PVDF) 기반 전극 대비 우수한 사이클 수명과 효율을 달성하였다.⁵³ 또 다른 연구에서는 SA/CS 기반 바인더가 Ca^{2+} 이온에 의해 교차결합 네트워크를 형성하여 큰 체적 변화를 수용하면서 전극 붕괴와 SEI 성장을 억제하는 메커니즘을 제시하였다.^{75,84} 이러한 실리콘 음극용 바인더 연구는 전고체전지용 바인더 설계에도 중요한 시사점을 제공한다. 전고체 환경에서도 바인더는 (i) 활물질-고체전해질-도전체 삼자계의 기계적 일체성 유지, (ii) 계면 분해·SEI/CEI 성장 경로 조절, (iii) 반복 체적 변화에 대한 응력 분산 기능을 동시에 수행해야 한다.⁹ 황화물계와 산화물계 바인더 설계는 다중 결합점, 이온결합/수소결합 네트워크, 점탄성 제어와 같은 실리콘 바인더 설계 원리를 응용함으로써, 고체전해질-고니켈 양극-리튬/실리콘 음극을 아우르는 공통 설계 플랫폼으로 발전할 수 있다.^{53,84} 향후 실리콘 음극을 전고체전지에 적용하는 연구가 본격화될 경우, 본 리뷰에서 제시한 바인더 설계 사양은 Si-고체전해질 계면에 특화된 바인더-인터레이어 설계로 자연스럽게 전개될 수 있을 것이다.

결 론

본 리뷰를 종합하면, 황화물·산화물계 고체전해질의 계면 저항과 필름 제조 공정 문제를 동시에 해결하기 위해서는 전해질·전극·공정을 포괄하는 새로운 고분자 바인더 설계 패러다임이 필요함을 알 수 있다. 기존 바인더가 단순한 기계적 접착제로 인식되었던 것과 달리, 전고체전지 환경에서는 바인더가 이온전도 경로, 계면 화학, 기계적 완충, 공정 적합성을 동시에 좌우하는 능동적 구성 요소로 기능해야 한다. 황화물계에서는 공기·용매 민감성과 고전압 계면 반응을 억제하면서 저온에서 치밀한 필름을 제조할 수 있는 기능성 바인더가, 산화물계에서는 고온 소결 없이도 세라믹-전극 계면에 견고한 앵커링을 형성하는 바인더가 핵심 과제로 부상한다.^{19,39}

황화물계 고체전해질은 높은 이온전도도와 우수한 입자 접착성을 지니지만, 공기·수분 불안정성과 고전압 양극과의 반응으로 인한 계면 저항 증가가 실용화를 저해한다.⁴¹ 이를 완화하기 위해 저극성 용매에서 기능성 모노머를 *in situ* 중합하여 유연한 복합 막을 제조하거나, Li^+ 전도성 이오노머를 건식 바인더로 도입하여 전극 두께 확장 시 이온전도 병목을

완화하는 전략이 제시되고 있다.⁷⁴ 이러한 결과는 황화물계 바인더를 Li^+ 전도 기능과 계면 완충 기능을 겸비한 설계 변수로 다루어야 함을 시사한다.

산화물계 고체전해질은 넓은 안정창과 높은 기계적 강도로 고전압·장수명 운전에 유리하지만, 고온 소결과 취성으로 인한 계면 저항 문제가 존재한다.^{56,57} 이에 대한 대안으로, 산화물 표면에 결합·작용기를 도입하여 고분자 사슬과의 앵커링을 강화하거나, 저온 압축·경화만으로 치밀한 복합막을 형성하는 무소결 접근이 제안되고 있다.³⁸ 이러한 전략은 산화물계에서도 고분자 바인더를 활용해 고온 소결을 대체·보완하고 계면 저항을 저감할 수 있는 설계 공간을 제공한다.

건식공정 관점에서 황화물·산화물 모두에서 슬러리 기반 공정은 점차 한계를 드러내고 있으며, 건식 전극·전해질 공정은 용매 사용을 최소화하고 고형분 함량을 극대화하여 공정 단순화와 비용 절감을 가능하게 한다.^{9,67} 그러나 바인더의 섬유화·네트워크 형성 능력과 전기화학적 안정성에 대한 요구 수준은 크게 높아진다. PTFE는 기계적 특성은 우수하지만 이온전도성과 저전위 안정성에서 한계를 가지며, Li^+ 전도성 이오노머나 기능성 고분자를 건식 바인더로 도입한 연구들은 건식공정의 장점을 유지하면서도 전극 내부의 이온전도 경로와 계면 접촉을 동시에 강화할 수 있음을 입증한다.⁸⁵⁻⁸⁸ 향후에는 세라믹 연속 네트워크와 이온전도성 고분자 바인더 네트워크를 동시에 설계하여 건식공정에 최적화된 다상 복합 구조를 구현하는 것이 중요하다.⁸⁹⁻⁹¹

본 리뷰는 향후 연구 방향으로 다음을 제안한다. 황화물계에서는 저극성 용매 또는 무용매 조건에서 *in situ* 중합·경화가 가능하고 Li^+ 전도성을 확보한 기능성 이오노머형 바인더 개발을 목표로 한다. 이 바인더는 황화물 입자 간 저온 고밀도화를 촉진하고, 얇고 유연한 필름형 전해질 및 고하중 복합 양극에서 계면 저항과 기계적 열화를 완화해야 한다. 산화물계에서는 LLZO·NASICON 등 세라믹 표면과 강한 상호작용을 형성하는 작용기를 도입한 고분자 바인더를 통해, 저온·저압 조건에서 무소결 접합을 구현하고, 동시에 탄성률·연신율을 확보하여 계면 균열을 흡수·분산시키는 완충층 역할을 수행해야 한다.^{38,39}

궁극적으로 고분자 바인더와 인터레이어 설계는 고에너지 전고체전지의 셀 구조 요구 조건과 연결되어야 한다. Figure



Figure 4. Conceptual cell configuration for high-energy all-solid-state batteries.

4는 약 500 Wh kg⁻¹ 수준의 셀 에너지 밀도에 접근하기 위한 개념적 전고체전지 구조를 나타낸다. 이러한 구조에서는 고면용량 Ni-rich 양극, 50 µm 이하의 박막 복합 고체전해질, 리튬금속 또는 anode-free 음극이 동시에 요구되며, Li⁺ 전도성 고분자 바인더와 인터레이어는 양극, 고체전해질막, 음극 계면 전반에서 이온전도 경로, 계면 접촉, 기계적 일체성을 유지하는 핵심 구성 요소로 작용한다.

이러한 고에너지 전고체전지 구조를 실현하기 위해서는 고분자 바인더의 요구 물성을 황화물계와 산화물계 시스템에 따라 구분하여 제시할 필요가 있다. Table S3은 실제 전고체전지 적용을 위한 차세대 고분자 바인더의 목표 설계 사양을 기능, 이온전도도, 기계적 특성, 공정 윈도우, 화학·전기화학 적 안정성, 계면 앵커링 측면에서 정리한 것이다. 특히 황화물계에서는 저반응성, Li⁺ 전도성, 건식공정 적합성이 중요하고, 산화물계에서는 소결 없는 접합, 세라믹 표면 앵커링, 기계적 완충 기능이 핵심 설계 조건으로 제시된다.

결론적으로, 전고체전지용 고분자 바인더는 더 이상 비활성 접착제가 아니라, 고체전해질-전극 계면에서 Li⁺ 수송, 화학적 안정성, 기계적 접촉, 건식공정성을 동시에 결정하는 핵심 설계 변수로 다루어져야 한다.^{9,82} 황화물계에서는 저반응성·이온전도성·섬유화 가능성을 겸비한 바인더가, 산화물계에서는 세라믹 표면 앵커링과 무소결 접합을 가능하게 하는 기능성 바인더가 요구된다. 향후 연구는 바인더의 화학 구조, 이온전도도, 기계적 점탄성, 전극 내 공간 분포, 계면 분해층 조성을 정량적으로 연결하는 방향으로 전개되어야 하며, 이러한 통합 설계가 고하중 고니켈 양극, 리튬금속 및 실리콘 음극 기반 전고체전지의 실용화를 앞당기는 핵심 기반이 될 것이다.

감사의 글: 이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

이해상충: 저자(들)는 이해상충이 없음을 선언합니다.

Supporting Information: 다음과 관련된 정보(복합 고체전해질 조성 설계 및 전략, 목표 사양). 이 자료는 다음 사이트에서 얻을 수 있습니다(<http://journal.polymer-korea.or.kr>).

참 고 문 헌

- Liu, S.; Zhou, L.; Zhong, T.; Wu, X.; Neyts, K. Sulfide/Polymer Composite Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2024**, 14, 2403602.
- Li, S.; Yang, Z.; Wang, S.-B.; Ye, M.; He, H.; Zhang, X.; Nan, C.-W.; Wang, S. Sulfide-based Composite Solid Electrolyte Films for All-solid-state Batteries. *Commun. Mater.* **2024**, 5, 44.
- Liu, M.; Hong, J. J.; Sebt, E.; Zhou, K.; Wang, S.; Feng, S.; Pennebaker, T.; Hui, Z.; Miao, Q.; Lu, E.; Harpak, N.; Yu, S.; Zhou, J.; Oh, J.; Song, M.-S.; Luo, J.; Clement, R.; Liu, P. Surface Molecular Engineering to Enable Processing of Sulfide Solid Electrolytes in Humid Ambient Air. *Nat. Commun.* **2025**, 16, 213.
- Lee, D.; Shim, Y.; Kim, Y.; Kwon, G.; Choi, S.; Kim, K.; Yoo, D.-J. Shear Force Effect of the Dry Process on Cathode Contact Coverage in All-solid-state Batteries. *Nat. Commun.* **2024**, 15, 4763.
- Jun, S.; Jeong, M.; Jang, B.; Jung, S.-H.; Park, Y.; Song, Y.; Park, J.; Jo, S.; Ryu, D.; Kim, H.; Kim, S.; Lee, J.; Kim, J.; Jung, Y. Electron-conductive Binder for Silicon Negative Electrode Enabling Low-pressure All-solid-state Batteries. *Nat. Commun.* **2026**, 17, 156.
- Oh, K.; Lee, J. E.; Shin, J. C.; Kim, D.; Kim, W.-Y.; Kristanto, I.; Han, D.-Y.; Lee, S.; Shim, E.; Lee, S.-H.; Moon, H.; Oh, S.; Kim, S.; Shin, T.; Ihm, K.; Lee, Y.; Lee, M.; Kwak, S.; Lee, S.-Y. Conflicting Entropy-driven Zwitterionic Dry Polymer Electrolytes for Scalable High-energy All-solid-state Batteries. *Nat. Commun.* **2026**, 17, 330.
- Jiang, P.; Zhou, H.; Song, S.; Suzuki, K.; Watanabe, K.; Yamaguchi, Y.; Matsui, N.; Hori, S.; Kanno, R.; Hirayama, M. A Composite Cathode with a Three-dimensional Ion/electron-conducting Structure for All-solid-state Lithium-sulfur Batteries. *Commun. Mater.* **2024**, 5, 105.
- Sun, Y.-K. Emerging All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries: Holy Grails for Future Secondary Batteries. *ACS Energy Lett.* **2024**, 9, 5092-5095.
- Kim, S.; Cha, H.; Kostecki, R.; Chen, G. Composite Cathode Design for High-Energy All-Solid-State Lithium Batteries with Long Cycle Life. *ACS Energy Lett.* **2023**, 8, 521-528.
- Hong, S.-B.; Lee, Y.-J.; Kim, U.-H.; Bak, C.; Lee, Y.; Cho, W.; Hah, H.; Sun, Y.-K.; Kim, D.-W. All-Solid-State Lithium Batteries: Li⁺-Conducting Ionomer Binder for Dry-Processed Composite Cathodes. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 1092-1100.
- Mun, J.; Song, T.; Park, M.; Kim, J. Paving the Way for Next-Generation All-Solid-State Batteries: Dry Electrode Technology. *Adv. Mater.* **2025**, 37, 2506123.
- Hood, Z.; Mane, A.; Sundar, A.; Tepavcevic, S.; Zapol, P.; Eze, U. D.; Adhikari, S. P.; Lee, E. J.; Sterbinsky, G. E.; Elam, J. W.; Connell, J. G. Multifunctional Coatings on Sulfide-Based Solid Electrolyte Powders with Enhanced Processability, Stability, and Performance for Solid-State Batteries. *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2300673.
- Lee, D.; Jang, J.; Lee, J.; Wu, J.; Chen, Y.; Holoubek, J.; Yu, K.; Ham, S.; Jeon, Y.; Kim, T.; Lee, J.; Song, M.; Meng, Y.; Chen, Z. Physio-Electrochemically Durable Dry-Processed Solid-State Electrolyte Films for All-Solid-State Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2301341.
- Liang, J.; Li, X.; Wang, C.; Kim, J.; Yang, R.; Wang, J.; Sun, X. Current Status and Future Directions in Environmental Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Energy Mater. Adv.* **2023**, 4, 0021.
- Wang, Z.; Chen, J.; Fu, J.; Li, Z.; Guo, X. Polymer-based Electrolytes for High-voltage Solidstate Lithium Batteries. *Energy Mater.* **2024**, 4, 400050.
- Boaretto, N.; Garcia-Calvo, O.; Cobos, M.; de Añastro, A. F.;

- Viera, M. D.; Shakir, M. A.; Lindberg, S.; Barreno, R. C.; Godillot, G.; Josang, L. O.; Kvasha, A.; Martínez-Ibañez, M. Quasi-solid Polymer Electrolytes with Binary and Ternary Salt Mixtures for High-voltage Lithium Metal Batteries. *Energy Mater.* **2025**, *5*, 500040.
17. Jin, B.; Wang, D.; He, Y.; Mao, J. J.; Y. Q.; Wan, C.; Xia, W.; Kim, J.; Eguchi, M.; Yamauchi, Y. Composite Polymer Electrolytes with Ionic Liquid Grafted-laponite for Dendrite-free All-solid-State Lithium Metal Batteries. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 7956-7965.
 18. Park, G.; Park, N.; Ryu, H.; Sun, H.; Hwang, J.; Sun, Y. Nano-rods in Ni-rich Layered Cathodes for Practical Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, *53*, 11462-11518.
 19. Liu, Y.; Shao, H. Y.; Guo, J. P.; Yu, H.; Xu, H.; Xu, X.; Deng, Y.; Wang, J.; Yan, H. Toward Scale-up of Solid-state Battery via Dry Electrode Technology. *Next Energy* **2025**, *7*, 100221.
 20. Li, F.; Su, B. H.; Shi, L.; Mu, J. B.; Xu, F.; Wang, J. P.; Yang, H.; Guo, Z. C. Hybrid Poly(Ethylene Oxide)-Based Composite Polymer Electrolyte for High-performance All-solid-state Lithium Batteries. *Ceram. Int.* **2023**, *49*, 26604-26615.
 21. Li, S.; Li, L. B.; Yang, H.; Zhao, Y. M. Y.; Shan, Y. H. A Review of Composite Polymer Electrolytes for Solid-state Lithium-sulfur Batteries: Synthesis Methods, Optimal Design, and Critical Challenges. *Chem. Eng. J.* **2024**, *484*, 149433.
 22. Liu, Y.; Gao, J.; Qi, H. Q.; Gao, Y.; Liu, X. J.; Wang, J. T.; Zhang, Y.; Hao, J. H.; Dong, X.; Liu, X. W.; Zheng, Y. L.; Wu, J. F. Ion-conducting Polymeric Binder Enhances Lithium-ion Mobility in Sulfide-based Solid-state Lithium-ion Battery: Synergistic Effect of Interfacial Layer and *In Situ* Generated Li_3N -LiF. *Chem. Eng. J.* **2025**, *519*, 165465.
 23. Hong, S.; Lee, Y.; Kim, H.; Go, M. C.; Kim, U.; Sun, Y.; Kim, D. Redefining Polymer Binders: Enabling Ion Transport and Interfacial Stability in Sulfide-based All-solid-state Lithium Batteries. *Energy Storage Mater.* **2025**, *83*, 104756.
 24. Cha, J.; Lee, Y.; Kim, D. High-performance All-solid-state Lithium Batteries Enabled by a Highly Adhesive Dry-processable Binder. *Mater. Today Energy* **2025**, *53*, 102009.
 25. Zhang, Y. J.; Yin, Y.; Sun, P.; Zhang, X.; Li, J. L. Polymer-Sulfide Composite Solid Electrolytes: Design, Interfacial Engineering, and Performance Optimization for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Batteries Supercaps* **2025**, *00*, e202500652.
 26. Singer, C.; Kopp, L.; Aruqaj, M.; Daub, R. Drying Process of Sulfide-Based All-Solid-State Battery Components-Investigation on Adhesion Strength and Microstructural Changes. *Energy Technol.* **2023**, *11*, 2300098.
 27. Liu, L.; Chen, K.; Zhang, L.; Ryu, B. Prospects of Sulfide-Based Solid-State Electrolytes Modified by Organic Thin Films. *Int. J. Energy Res.* **2023**, *2023*, 2601098.
 28. Wang, S. H.; La Monaca, A.; Demopoulos, G. P. Composite Solid-state Electrolytes for All Solid-state Lithium Batteries: Progress, Challenges and Outlook. *Energy Adv.* **2024**, *4*, 11-36.
 29. Li, Y. S.; Lehmann, M.; Cheng, L.; Zawodzinski, T. A.; Nanda, J.; Yang, G. Integrated Electro- and Chemical Characterization of Sulfide-based Solid-state Electrolytes. *Mater. Adv.* **2024**, *5*, 9138-9159.
 30. Mücke, R.; Yaqoob, N.; Finsterbusch, M.; Al-Jalouli, F.; Kaghazchi, P.; Fattakhova-Rohlfing, D.; Guillon, O. Modelling Electro-chemically Induced Stresses in All-solid-state Batteries: Screening Electrolyte and Cathode Materials in Composite Cathodes. *J. Mater. Chem. A* **2023**, *11*, 18801-18810.
 31. Guo, X. L.; Li, Y.; Wang, H. Ultrathin Sulfide/PVDF-HFP Composite Electrolyte for Solid-State Sodium Metal Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, *7*, 1008-1014.
 32. Otoyama, M.; Sakuda, A.; Tatsumisago, M.; Hayashi, A. Sulfide Electrolyte Suppressing Side Reactions in Composite Positive Electrodes for All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 29228-29234.
 33. Dai, Y. Q.; Hou, Z. H.; Yu, X.; Yan, Z. H.; Feng, Y. M.; Luo, G.; Deng, D.; Peng, W. J.; Wang, Z. X.; Guo, H. J.; Duan, H.; Ou, X.; Zheng, J. C.; Wang, J. X. In Situ Surface Polymerization of Ultrahigh-Nickel Cathode Material for Stable Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2025**, *17*, 23197-23208.
 34. Su, X.; Xu, X. P.; Ji, Z. Q.; Wu, J.; Ma, F.; Fan, L. Z. Polyethylene Oxide-Based Composite Solid Electrolytes for Lithium Batteries: Current Progress, Low-Temperature and High-Voltage Limitations, and Prospects. *Electrochem. Energy Rev.* **2024**, *7*, 2.
 35. Le, P. A.; Nguyen, N. T.; Nguyen, P. L.; Phung, T. V. B.; Do, C. D. A Mini Review of Current Studies on Metal-organic Frameworks-incorporated Composite Solid Polymer Electrolytes in All-solid-state Lithium Batteries. *Heliyon* **2023**, *9*, e19746.
 36. Reddy, M. V.; Julien, C. M.; Mauger, A.; Zaghbi, K. Sulfide and Oxide Inorganic Solid Electrolytes for All-Solid-State Li Batteries: A Review. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 1606.
 37. Su, Z. K.; Zhou, Q. Z.; Jin, J. H.; Yang, S. L.; Li, G.; Zhang, J. J. Phase-Transition-Promoted Interfacial Anchoring of Sulfide Solid Electrolyte Membranes for High-Performance All-Solid-State Lithium Battery. *Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2407798.
 38. Yoon, G.; Kim, S.; Kim, J. S. Design Strategies for Anodes and Interfaces Toward Practical Solid-State Li-Metal Batteries. *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 2302263.
 39. Majeed, M. K.; Hussain, A.; Hussain, G.; Majeed, M. U.; Ashfaq, M. Z.; Iqbal, R.; Saleem, A. Interfacial Engineering of Polymer Solid-State Lithium Battery Electrolytes and Li-Metal Anode: Current Status and Future Directions. *Small* **2024**, *20*, 2406357.
 40. Li, J. Y.; Luo, J. Y.; Li, X.; Fu, Y. Z.; Zhu, J. H.; Zhuang, X. D. Li Metal Anode Interface in Sulfide-based All-solid-state Li Batteries. *Ecomat* **2023**, *5*, e12383.
 41. Nguyen, A. G.; Park, C. J. Insights Into Tailoring Composite Solid Polymer Electrolytes for Solid-state Lithium Batteries. *J. Membr. Sci.* **2023**, *675*, 121552.
 42. Li, C.; Wu, Y. Q.; Lv, Z. W.; Peng, J. X.; Liu, J.; Zheng, X. F.; Wu, Y. M.; Tang, W. P.; Gong, Z. L.; Yang, Y. Binary Anion and Cation co-doping Enhance Sulfide Solid Electrolyte Performance for All-solid-state Lithium Batteries. *Energy Mater.* **2024**, *4*, 400009.
 43. Chen, Z. Y.; Hou, J. B.; Yang, M.; Zhu, J. H.; Zhuang, X. D. Sulfide-based Solid Electrolyte and Electrode Membranes for All-solid-state Lithium Batteries. *Chem. Eng. J.* **2024**, *502*, 158136.

44. Tian, D.; Chen, W. M.; Chen, H.; Cao, W. Z.; Mao, D.; Chen, L. Y.; Zhao, X. C.; Yang, S. S.; Yu, F. Q. Stable and Facile Lithium Metal Anodes Protected by Ultra-thin Lithophilic Buffer Layer for Long-cycle Batteries. *Chem. Eng. J.* **2024**, 500, 157200.
45. Ali, J.; Choi, J. H.; Park, S.; Ko, K. Y. M.; Lim, H.; Saqib, K. S.; Hwang, M.; Kim, M.; Lim, H.; Oh, M.; Kim, D.; Kalluri, S.; Lee, W. J.; Park, M.; Oh, P. Tailoring the Cathode-electrolyte Interface in High-nickel Single Crystal Cathodes for Improved Ionic Transport in Sulfide-based All-solid-state-batteries. *Chem. Eng. J.* **2025**, 524, 169047.
46. Gan, H. H.; Zhang, H. Y.; Ying, S. Q.; Dong, J.; Zhang, J.; Li, D. W.; Huang, Q. Q.; Zheng, S. Z.; Hu, C. Y.; Sun, Q.; Ai, J. P.; Wang, J.; Zhou, B. H. A Review of Composite Polymer Electrolytes with Fast Lithium-ion Conductors for Rechargeable Lithium Batteries. *Chem. Eng. J.* **2025**, 522, 167671.
47. Liu, Y. C.; Lu, Y.; Zhang, Z. L.; Xu, B.; He, F. B.; Liu, Y.; Chen, Y. L.; Zhang, K.; Liu, F. Y. High-areal-capacity and Long-life Sulfide-based All-solid-state Lithium Battery Achieved by Regulating Surface-to-bulk Oxygen Activity. *J. Energy. Chem.* **2025**, 101, 795-807.
48. Wang, L. F.; Wang, L. Y.; Shi, Q. L.; Zhong, C.; Gong, D. Y.; Wang, X. D.; Zhan, C.; Liu, G. C. *In-Situ* Constructed SnO₂ Gradient Buffer Layer as a Tight and Robust Interphase Toward Li metal Anodes in LATP Solid State Batteries. *J. Energy. Chem.* **2023**, 80, 89-98.
49. Kosciuk, J. B.; Reis, S. L.; Gonin, C. F. N.; Oliveira, F. E. R.; Grosso, R. L.; Franchetti, M. G. S.; Lea, B.; Stival, U. A.; Gallo, I. B. C.; Marquina, L. M.; Souza, A.; Freitas, H. R.; Monteiro, R. S.; Parreira, L. S.; Berton, M. A. C. Niobium Gamet/polyethylene Oxide Composite as a Solid Electrolyte for All-solid-state Batteries (ASSB) with High-nickel Cathodes. *Solid State Ion.* **2024**, 413, 116607.
50. Zhang, Z. P.; Gao, L.; Sun, X. B.; Deng, N. P.; Zhao, Y. X.; Kang, W. M. Matching Strategy Between Sulfide Solid Electrolyte and Various Anodes: Electrolyte Modification, Interface Engineering and Electrode Structure Design. *Energy Storage Mater.* **2024**, 69, 103422.
51. Liang, Z. T.; Xiao, Y.; Wang, K. J.; Jin, Y. T.; Pan, S. Y.; Zhang, J. W.; Wu, Y. Q.; Su, Y.; Zhong, H. Y.; Yang, Y. Enabling Stable and High Areal Capacity Solid State Battery with Ni-rich Cathode via Failure Mechanism Study. *Energy Storage Mater.* **2023**, 63, 102987.
52. Wan, J. J.; Liu, X.; Diemant, T.; Wan, M. T.; Passerini, S.; Paillard, E. Single-ion Conducting Interlayers for Improved Lithium Metal Plating. *Energy Storage Mater.* **2023**, 63, 103029.
53. Wang, F. Q.; Han, Q. G.; Guo, Y. Q.; Ji, S. J.; Wang, J. W.; Li, K. Y.; Tian, L. Q.; Tang, S.; Zhang, W. X.; Cheng, S. J.; Cao, Y. C. Dry-processed Cathode with Li⁺-carrier Composite Binder Fiber for High Energy Density Lithium-ion Battery. *Compos. Pt. B-Eng.* **2025**, 302, 112541.
54. Wang, Y. Y.; Zhang, F. L.; Cui, C.; Zhang, F.; Zhang, W. Y.; Li, Y. C.; Bao, J. X. Recent Research Progress on Sulfide Solid Electrolytes and Sulfide-based All-solid-state Lithium-ion Batteries. *Mater. Des.* **2026**, 262, 115405.
55. Shin, D.; Nam, J. S.; Nguyen, C. T. L.; Jo, Y.; Lee, K.; Hwang, S. M.; Kim, Y. J. Design of Densified Nickel-rich Layered Composite Cathode via the Dry-film Process for Sulfide-based Solid-state Batteries. *J. Mater. Chem. A.* **2022**, 10, 23222-23231.
56. Wang, Y. H.; Yue, J. P.; Wang, W. P.; Chen, W. P.; Zhang, Y.; Yang, Y. G.; Zhang, J.; Yin, Y. X.; Zhang, X.; Xin, S.; Guo, Y. G. Constructing a Stable Interface Between the Sulfide Electrolyte and the Li Metal Anode via a Li⁺-conductive Gel Polymer Interlayer. *Mat. Chem. Front.* **2021**, 5, 5328-5335.
57. Stakem, K. G.; Leslie, F. J.; Gregory, G. L. Polymer Design for Solid-state Batteries and Wearable Electronics. *Chem. Sci.* **2024**, 15, 10281-10307.
58. Li, X. J.; Yi, C. J.; Hu, W. F.; Zhang, H. S.; Xia, J. L.; Li, Y. Y.; Liu, J. P. Emerging Sulfide-polymer Composite Solid Electrolyte Membranes. *Chin. Chem. Lett.* **2025**, 36, 110215.
59. Hippauf, F.; Schumm, B.; Doerfler, S.; Althues, H.; Fujiki, S.; Shiratsuchi, T.; Tsujimura, T.; Aihara, Y.; Kaskel, S. Overcoming Binder Limitations of Sheet-type Solid-state Cathodes Using a Solvent-free Dry-film Approach. *Energy Storage Mater.* **2019**, 21, 390-398.
60. Zhang, Z.; Wang, X.; Li, X.; Zhao, J.; Yu, W.; Dong, X.; Wang, J. Review on Composite Solid Electrolytes for Solid-state Lithium-ion Batteries. *Mater. Today Sustain.* **2023**, 21, 100316.
61. Kim, Y. J.; Hoang, T. D.; Han, S. C.; Bang, J. A.; Kang, H. W.; Kim, J.; Park, H.; Park, J. H.; Park, J. W.; Park, G.; Lee, Y. J.; Kim, D.; Eom, S. W.; Choi, J. H.; Lee, S. K.; Moon, J.; Ha, Y. C.; Kim, B. G. Exploring Optimal Cathode Composite Design for High-performance All-solid-state Batteries. *Energy Storage Mater.* **2024**, 71, 103607.
62. Yuan, H. Y.; Tian, C. H.; Song, M. Y.; Lin, W. J.; Huang, T.; Yu, A. S. Regulating and Understanding the Compatibility of Sulfide Composite Solid-state Electrolyte in Nickel-rich Lithium Metal Batteries. *J. Power Sources.* **2024**, 602, 234366.
63. Cha, J.; Kim, S.; Nakate, U. T.; Kim, D. W. Highly Conductive Composite Cathode Prepared by Dry Process Using Nafion-Li Ionomer for Sulfide-based All-solid-state Lithium Batteries. *J. Power Sources.* **2024**, 613, 234914.
64. Nam, J. S.; Lee, K.; Ha, C.; Jo, Y.; Yu, H.; Kim, Y. J. Charge Transport Kinetics in Densified Composite Cathodes Containing Vapor-grown Carbon Fiber for Sulfide-based Solid-state Batteries. *J. Power Sources.* **2025**, 629, 235985.
65. Liu, T.; Zhang, L.; Li, J. W.; Li, Y. Y.; Zhang, X. Y.; Lai, K. R.; Zhang, S. N.; Zhao, G. Q.; Ci, L. J. *In Situ* Formed Interfacial Layer for All-solid-state Lithium Batteries with Sulfide Electrolyte Films. *J. Power Sources.* **2023**, 580, 223290.
66. Nakamura, H.; Kawaguchi, T.; Masuyama, T.; Sakuda, A.; Saito, T.; Kuratani, K.; Ohsaki, S.; Watano, S. Dry Coating of Active Material Particles with Sulfide Solid Electrolytes for an All-solid-state Lithium Battery. *J. Power Sources.* **2020**, 448, 227579.
67. Tron, A.; Hamid, R.; Zhang, N. X.; Beutl, A. Rational Optimization of Cathode Composites for Sulfide-based All-solid-state Batteries. *Nanomaterials* **2023**, 13, 327.
68. Zeng, Z.; Cheng, J.; Li, Y. Y.; Zhang, H. Q.; Li, D. P.; Liu, H. B.;

- Ji, F. J.; Sun, Q.; Ci, L. J. Composite Cathode for All-solid-state Lithium Batteries: Progress and Perspective. *Mater. Today Phys.* **2023**, 31, 101009.
69. Liu, Y. K.; Yu, T.; Xu, S.; Sun, Y.; Li, J. C.; Xu, X. Q.; Li, H. Y.; Zhang, M.; Tian, J. M.; Hou, R. L.; Rao, Y.; Zhou, H. S.; Guo, S. H. Constructing an Oxyhalide Interface for 4.8 V-Tolerant High-Nickel Cathodes in All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 53, 33.
 70. Yuan, H. Y.; Lin, W. J.; Huang, T.; Yu, A. S. Multiphase Functional Regulation of the Interface between Sulfide Solid-State Electrolyte and Nickel-Rich Cathode. *ACS Nano*. **2026**, 20, 5530-5540.
 71. Saqib, K. S.; Embleton, T. J.; Choi, J. H.; Won, S. J.; Ali, J.; Ko, K.; Choi, S.; Jo, M.; Park, S.; Park, J.; Kaveevivitchai, W.; Son, Y.; Lee, W. J.; Oh, P. Understanding the Carbon Additive/Sulfide Solid Electrolyte Interface in Nickel-Rich Cathode Composites and Prioritizing the Corresponding Interplay Between the Electrical and Ionic Conductive Networks to Enhance All-Solid-State-Battery Rate Capability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2024**, 16, 47551-47562.
 72. Choi, J. H.; Choi, S.; Embleton, T. J.; Ko, K. Y. M.; Saqib, K. S.; Jo, M.; Hwang, J.; Park, S.; Son, Y.; Oh, P. Analysis of Ni-Rich Cathode Composite Electrode Performance According to the Conductive Additive Distribution for Application in Sulfide All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Batteries*. **2023**, 9, 12.
 73. Lee, Y. J.; Hong, S. B.; Kim, D. W. Exploring the Use of Butadiene Rubbers as a Binder in Composite Cathodes for All-solid-state Lithium Batteries. *J. Ind. Eng. Chem.* **2023**, 122, 341-348.
 74. Yang, J. Y.; Cao, Z.; Chen, Y. W.; Liu, X. Q.; Xiang, Y. Z.; Yuan, Y.; Xin, C.; Xia, Y. M.; Huang, S. H.; Qiang, Z.; Fu, K. K.; Zhang, J. M. Dry-Processable Polymer Electrolytes for Solid Manufactured Batteries. *ACS Nano*. **2023**, 17, 19903-19913.
 75. Li, Y. S.; Kim, C.; Wu, W. D.; Adam, A.; Hasan, F.; Zawodzinski, T.; Nanda, J.; Yang, G. Binder Effects on Processing, Mechanical Properties, and Performance of Thin Sulfide Solid-State Electrolytes. *Batteries Supercaps* **2025**, 8, e202500192.
 76. Yoon, J.; Lee, J.; Yun, Y.; Kwak, H.; Jin, H.-J. Crucial Role of Polymeric Binders in Enhancing Energy Density of Supercapacitors. *Macromol. Res.* **2025**, 33, 153-166.
 77. Jamalpour, S.; Rahdari, A.; Shekhi, A. Hybrid Gel Polymer Electrolyte Based on Ionic Liquid-functionalized SiO₂ and Electrospun PVDF Membrane for High-performance Lithium-ion Batteries. *Macromol. Res.* **2026**.
 78. Fu, Y. D.; Yang, K.; Xue, S. D.; Li, W. H.; Chen, S. M.; Song, Y. L.; Song, Z. B.; Zhao, W. G.; Zhao, Y. L.; Pan, F.; Yang, L. Y.; Sun, X. L. Surface Defects Reinforced Polymer-Ceramic Interfacial Anchoring for High-Rate Flexible Solid-State Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33, 2210845.
 79. Liu, H.; Wang, Y.; Chen, L. Q.; Li, H.; Wu, F. High-Capacity, Long-Life Sulfide All-Solid-State Batteries with Single-Crystal Ni-Rich Layered Oxide Cathodes. *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34, 2315701.
 80. Mao, C. W.; Dong, J. J.; Li, J.; Zhai, X. M.; Ma, J. L.; Luan, S. Y.; Shen, X. F.; Wang, Y. H.; Zhang, P. F.; Sun, H. L.; Bie, X. F.; Gao, X. Y.; Song, J. X. Toward Practical All-Solid-State Batteries: Current Status of Functional Binders. *Adv. Mater.* **2025**, 37, 2500079.
 81. Goodwin, L. E.; Ziegler, M.; Till, P.; Nazer, N.; Adelhelm, P.; Zeier, W. G.; Richter, F. H.; Janek, J. Halide and Sulfide Electrolytes in Cathode Composites for Sodium All-Solid-State Batteries and their Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, 16, 19792-19805.
 82. Soontornnon, N.; Kimura, K.; Tominaga, Y. Electrode/Electrolyte Interface Enhanced by Carbonate-Based Copolymer as a Cathode Binder and in Situ Cross-Linking for Electrolyte. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2025**, 7, 5598-5607.
 83. Wellmann, J.; Brinkmann, J. P.; Wankmiller, B.; Neuhaus, K.; Rodehorst, U.; Hansen, M. R.; Winter, M.; Paillard, E. Effective Solid Electrolyte Interphase Formation on Lithium Metal Anodes by Mechanochemical Modification. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 34227-34237.
 84. Heo, J.; Mun, J.; Lee, K. High-performance Lithium-sulfur Batteries Utilizing Charged Binder and Solid-state Ionogel Electrolyte. *Macromol. Res.* **2024**, 32, 187-196.
 85. Yoon, S.; Kim, H.; Jin, H.-J.; Yun, Y. Effects of Fluoroethylene Carbonate-induced Solid-electrolyte-interface Layers on Carbon-based Anode Materials for Potassium Ion Batteries. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 547, 149193.
 86. Ha, S.; Yoon, H.; Jung, J.; Kim, H.; Won, S.; Kwak, J.; Lim, H.-D.; Jin, H.-J.; Wie, J.; Yun, Y. 3D-Structured Organic-Inorganic Hybrid Solid-Electrolyte-Interface Layers for Lithium Metal Anode. *Energy Storage Mater.* **2021**, 37, 567-575.
 87. Park, M.; Park, J.; Ha, S.; Heo, Y.; Kim, J.; Hyun, J.; Kwak, J.; Lee, J.; Cho, S.; Jin, H.-J.; Yun, Y. Ultrathin Lithium Chalcogenide-based Nanohybrid SEI Layer for Suppressing Lithium Dendrite Growth and Polysulfide Shuttle in Li-S Batteries. *J. Colloid Interface Sci.* **2025**, 691, 137419.
 88. Yoon, J.; Kang, D.; Shin, S.; Yoo, S.; Kim, H.; Lee, J.-K.; Jin, H.-J.; Yun, Y. PTFE-Activated Graphene Overcomes Dispersion Challenges for Scalable Solvent-Free Fabrication of Ultra-Thick, High-Performance Cathodes in Lithium Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2026**, 36, e22855.
 89. Kim, H.; Kang, D.; Lee, J.; Yoon, J.; Kim, Y.; Kim, J.; Jin, H.-J.; Yun, Y. Solvophobic Binder Crystallinity-Tailored Advances in Solvent-Free Thick Cathodes for High-Energy Lithium Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2025**, 2420104.
 90. Kim, H.; Yoon, J.; Kwak, H.; Jin, H.-J. From Nature to Energy: The Role of Silk in Enhancing Advanced Energy Storage Technologies. *Fibers Polym.* **2025**, 26, 3245-3265.
 91. Yoon, J.; Lee, J.; Kim, H.; Kim, J.; Jin, H.-J. Polymeric Binder Design for Sustainable Lithium-Ion Battery Chemistry. *Polymers* **2024**, 16, 254.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의
 관련된 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.