

2단계 자외선 가교가 PEO 고체 전해질막의 결정화도와 리튬이온 전도도에 미치는 영향

류승진¹ · 김정환¹ · 이원호² · 장진호^{1†}

¹국립금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학전공, ²국립금오공과대학교 재료공학부 고분자공학전공

Effect of Two-step UV-Crosslinking on the Crystallinity and Lithium-Ion Conductivity of PEO-Based Solid Electrolyte Film

Seung Jin Ryu¹, Jeong Hwan Kim¹, Wonho Lee², and Jinho Jang^{1†}

¹Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

²Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

[†]Corresponding Author: Jinho Jang
E-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

Received August 8, 2025
Revised August 23, 2025
Accepted August 24, 2025

© 2025 The Korean Fiber Society

Abstract: Two-step photo-crosslinking of PEO film was applied to enhance the ionic conductivity of the solid polymer electrolytes (SPEs) through the decreased crystallinity by the solution crosslinking and subsequent solid crosslinking. The UV irradiation energy, the concentration of photoinitiators and lithium salts were adjusted to optimize the SPE crosslinking. In particular, the PEO films containing LiPF₆ or LiTFSI were cast via a solution process using acetonitrile as a solvent, both polymer films and polymer solutions were crosslinked under 365 nm LED-UV irradiation. The tensile toughness of the crosslinked SPE containing LiPF₆ increased nearly seven folds from 0.5 GPa up to 3.4 GPa. Also XRD crystallinity of the two-step crosslinked SPE decreased from 71% up to 10% surprisingly. Maximum ionic conductivity of 1.1×10^{-3} mS/cm at 25 °C was obtained by two-step crosslinking of SPE containing LiTFSI at an EO:Li ratio of 10:1. The SPEs also exhibited similar ionic conductivity to the gel polymer electrolyte containing 100 wt% liquid electrolyte. These findings support the two-step crosslinking as a viable route for the development of high-performance SPEs with superior mechanical strength.

Keywords: poly ethylene oxide (PEO), UV crosslinking, polymer electrolyte, crystallinity, ionic conductivity

1. 서 론

리튬이온 전지(lithium-ion battery, LIB)는 높은 에너지 밀도, 긴 수명, 우수한 충방전 효율 등의 장점으로 인해 다양한 휴대용 전자기기, 전기차 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 120 °C 부근에서 전해질과 전극 간의 반응에 의해 발생한 C₂H₄ 등 가연성 기체가 전지 내부의 산소와 반응하여 자체 증폭 산화환원 반응(self-amplifying redox cycle)이 유도됨으로써, 열폭주(thermal runaway)가 진행되어 1000 °C 이상으로 발화하는 화재가 자주 발생되고 있다[1]. 이러한 안전성 문제를 해결하기 위한 대안으로 차세대 에너지 저

장 장치인 전고체 전지(all solid-state battery)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

전고체 전지는 카보네이트계 액체 전해질 대신 고체 전해질을 사용하며, 이는 산화물계, 황화물계 및 고분자계로 구분되고, 고분자계는 저비용, 우수한 가공성, 유연성, 현 공정과의 호환성 등 장점을 지니고 있다[2].

일반적으로 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, 이하 SPE)은 극성 고분자인 poly(acrylonitrile) (PAN), poly(methyl methacrylate) (PMMA), poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly(ethylene oxide) (PEO) 등이 연구되었다. 이중 PAN 기반 고분자 전해질은 10^{-5} – 10^{-3} S/cm 수준의 높은

전도도와 난연성을 가진다. 하지만 PAN의 CN기는 리튬-황 전지의 Li 음극과 반응하여 표면에 부동태 피막(passive layer)을 형성하므로써, 음극과 PAN 전해질 사이에 임피던스를 증가시키고 이온 전달을 차단하여 전기화학적 성능을 저하시키는 단점이 있다[3]. PMMA는 극성이 크고 저렴하며 내화화성이 우수하며 중합이 용이하다. 하지만 유연성이 낮아 LIB 셀 포장 및 충방전 사이클 동안 발생하는 응력에 견디기 위한 기계적 성능향상이 필요하다[4]. NCM 양극의 바인더로 사용되는 소수성 PVDF는 AI 집전체나 NCM 입자와 반응하여 부식, 탈리 등 부반응을 일으키고, 잔류 Li 화합물과 전해질 분해에 의해 LiOH 및 HF 생성으로 PVDF의 탈불소화 및 겔화가 유도되며, LiF가 전극 계면에 축적되어 전지의 용량 감소와 성능 저하로 이어진다[5].

한편, PEO 기반 전해질은 유리전이온도(T_g)가 낮고 제조가 용이하며, 전기화학적 안정성이 우수하여 많이 연구되고 있다[6]. PEO 내에서의 리튬 이온의 전도 현상은 에테르의 산소 원자를 따라 리튬이 사슬내 또는 사슬간 이동(hopping)을 통해 설명된다[7]. 그러나 이는 비결정 영역을 통해서만 가능하며, 결정 영역에서는 전달되지 않는다. 특히 PEO는 결정화도가 높아 용융점(T_m) 이하에서 이온전도도가 급격히 낮아지고, 일반적으로 상온 이온전도도는 10^{-8} – 10^{-6} S/cm 정도로 실용적으로 필요성능에 미달한다[8]. 일반적으로 고분자 전해질은 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도가 요구되며[9], 이온전도도를 향상시키기 위해서는 리튬염 해리도의 증가, 이온전도 경로 확장 등 크게 두 가지 방법이 사용된다[10].

리튬염의 이온쌍 해리도를 증가시키는 방법은 리튬염의 종류 및 농도 조절에 의해 구현되며, 기존 배터리 시스템에 일반적으로 사용되는 리튬염으로는 LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate)가 있다. LiPF_6 는 카보네이트계 전해질 내에서 우수한 전기화학적 안정성 및 높은 이온전도도로 널리 사용되고 있으나, 80 °C 이상에서 열분해가 발생할 수 있어, 고분자 전해질에 맞는 적절한 염의 선택이 필요하다[11–13].

이온전도 경로를 확장시키기 위해서는 우수한 이온 전도성을 갖는 첨가제의 계면 또는 내부를 통해 이온을 전달하거나, 고분자 개질을 통해 결정화도를 감소시켜 비결정 영역을 통한 사슬 내 전도 경로를 확장하는 방식으로 이루어질 수 있다. 먼저, 첨가제를 이용해 이온 전도 경로를 확장하는 방법에는 겔 폴리머 전해질(gel polymer electrolyte, GPE), 무기 충전제, 가소제, 블렌드, 개질 등이 있다.

Wang 등은 PEO 공중합을 통해 상온에서 2.8×10^{-3} S/cm의 높은 이온전도도를 달성하였으나, PEO 기반 GPE는 카보네이트계 전해질 때문에 이온전도도와 계면 접착성이 우수하지만 가연성 용매로 인한 화재 위험성 때문에 전고체 전지용 소재로 부적합하다[14]. 무기 충전제 첨가에 의해

이온전도도, 기계적 강도 및 전기화학적 안정성 등을 향상시킬 수 있는 데, PEO를 Al_2O_3 나노채널에 충전하면 5.82×10^{-4} S/cm의 이온전도도까지 도달할 수 있지만[15], 균일한 분산이 어려우며 소재 및 공정 비용이 크게 증가한다. 가소제 첨가는 T_g 를 낮춰 사슬의 분절운동을 촉진하여 이온 전도도를 향상시킬 수 있는 데, Mustafa 등은 PEO에 glycerol과 NH_4I 를 첨가하여 1.8×10^{-4} S/cm의 이온전도도를 구현하였다[16]. 하지만 과도한 유연성을 부여하면 기계적 강도가 동시에 감소한다. 블렌드 공정은 PEO 단점인 높은 결정화도와 낮은 이온전도도를 보완하기 위해 이온전도성이 높은 고분자를 혼합하는 것으로, Zhou 등은 PEO에 polyacrylic acid를 블렌드하여 1.2×10^{-4} S/cm까지 이온전도도를 향상시켰다[17].

다음으로, 개질을 통해 전도 경로를 확대하는 방법에는 공중합과 가교가 있다. 공중합은 PEO보다 이온 전도성이 우수한 고분자와 공중합하는 것으로, Khurana 등은 PAN과 PEO의 공중합을 통해 이온전도도를 2.0×10^{-4} S/cm까지 향상시켰다[18]. 가교는 사슬간 공유결합 형성으로 고분자 용액이나 용융액의 결정 성장을 억제하고 고분자의 결정영역을 감소시키므로 결정화도가 감소하고, 3차원 고분자 네트워크를 형성하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있다[9]. 또한 가교는 비결정 영역을 증가시킬 뿐 아니라 기존 리튬이온의 고분자 사슬간 이동을 사슬내 이동으로 변경할 수 있으므로 이온전도도를 증가시킬 수 있다. Wang 등은 PEO 용액을 전기방사 후 가교하여 상온에서 6.1×10^{-4} S/cm의 이온전도도를 얻었고, 가교에 의해 형성된 네트워크 구조는 필름의 기계적 강도와 내열성도 개선할 수 있었다[19].

고분자 가교는 일반적으로 고분자의 관능성기와 반응하는 가교제를 이용하여 새로운 공유결합을 형성하여 이온 전도 경로를 확장시킬 수 있으나, 가교제의 분자구조에 따라 이온전도도 향상이 제한될 수 있다.

광가교 공정은 자외선(UV) 조사를 통해 빠르게 가교 구조를 형성할 수 있어 에너지를 절감하고 고속 연속 생산에 적합하다. 특히 LED-UV 램프는 전통적인 수은 램프와 달리 UV-C 영역을 발광하지 않아 오존 발생을 방지할 수 있어, 널리 사용되고 있다[20]. 가교용 광개시제(photoinitiator, PI)는 일반적으로 자기붕괴형(Norrish type I)과 수소치환형(Norrish type II)로 구분된다[21]. 자기붕괴형 광개시제는 UV에 의해 두 개 이상의 라디칼로 붕괴되고, 이 라디칼이 단량체를 개시하여 라디칼 중합을 통해 성장한다. 수소치환형 광개시제는 여기된 개시제가 고분자 사슬의 수소를 제거하여 생성된 고분자 라디칼들의 재결합 반응에 의해 가교를 형성한다.

자외선 가교 공정에는 고체 고분자와 광개시제를 용융압착하여 필름을 형성하고 자외선 조사로 가교하는 건식 가교(solid crosslinking)와 고분자 용액에 조사하여 가교하는

습식 가교(solution crosslinking)가 있다. 건식 가교는 기계적 강도가 우수하지만, 결정화된 상태에서 가교하기 때문에 결정화도를 감소시키기 불리할 수 있다. 반면 습식 가교는 고분자 용액 상태에서 광조사하여 가교한 후 고화하여 결정화도가 낮지만, 건조 과정에서 발생한 용매 기공이 발생하므로 건식 가교에 비해 기계적 강도가 다소 낮다[22].

본 연구에서는 건식 광가교와 습식 광가교의 장점을 보완하고자 PEO 용액의 습식가교 후 건식 가교하는 2단계 가교공정(two-step crosslinking)을 이용하여 PEO 기반 고체 고분자 전해질을 개발하였다. 또한, 이온전도도 향상을 위해 용매 종류, 광개시제의 종류 및 농도, 리튬염의 종류 및 농도 등에 의한 영향도 조사하였다. 또한, 필름 제작 후 액체 전해질로 리튬염을 첨가하는 GPE 방식과, 용액 제조 시 리튬염을 함유시켜 제막하는 SPE 방식이 물성에 미치는 영향도 비교하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 평균 분자량이 3×10^5 g/mol인 PEO 분말을 사용하였다. 용매로는 acetonitrile (AN)과 dimethylacetamide (DMAc)는 각각 Thermo Scientific과 Daejung에서 구입하였다. Daejung에서 제공한 광개시제(Photoinitiator, PI)는 benzophenone (BP)과 acetophenone (AP)을 사용하였다. 리튬염은 lithium hexafluorophosphate (LiPF_6)와 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)를 각각 Sigma-Aldrich와 TCI에서 구입하였다. 액체 전해질용 용매는 ethylene carbonate (EC, TCI)와 dimethyl carbonate (DMC, TCI)를 사용하였다.

2.2. 가교 필름 제조

건식 가교는 PEO와 광개시제(AP 또는 BP)를 혼합한 후, 200 °C, 10 MPa의 조건에서 5분간 용융 압착하여 필름을 제조하였다. 이후 LED-UV를 이용하여 양면에 40 J/cm²까지 자외선 에너지를 조사하였다. 습식 가교는 AN에 PEO, 광개시제(AP 또는 BP), 리튬염(LiPF_6 또는 LiTFSI)을 첨가하여 60 °C에서 4시간 동안 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 이 용액을 두께 1 mm의 지지체가 부착된 석영판 사이에 캐스트한 후, LED-UV를 이용하여 양면에 40 J/cm²의 자외선 에너지를 조사하였다. 이후 40 °C에서 용매가 완전히 증발할 때까지 건조한 후, 0 °C에서 냉각하여 필름을 제조하였다. 2단계 가교는 40 J/cm²의 UV 에너지를 조사하여 제조된 습식 가교 필름을 150 °C와 10 MPa의 조건에서 5분간 용융압착한 후, LED-UV를 이용해 양면에 10 J/cm²씩 추가 조사하여 2단계 가교한 필름을 얻었다. 건식, 습식 또는 2단계 가교공정을 거친 모든 필름의 두께는 110 μm

로 조절하였다. GPE의 경우 필름 제막 후 LiPF_6 를 녹인 액체 전해질을 첨가하였으며, SPE는 용액 단계에서 LiPF_6 를 첨가하였다. 단, SPE는 LiPF_6 의 낮은 분해온도(80–100 °C)로 인해 건식가교는 수행하지 않았다. GPE와 SPE에서 LiPF_6 농도는 PEO 반복 단위 대비 3.8 mol%로 고정하였다. 또한 LiTFSI 를 도입하여 리튬염의 종류 및 농도 변화에 따른 이온전도도 특성을 분석하였는데, 이는 LiTFSI 의 높은 이온쌍 해리도를 통해 전도도를 향상시키기 위한 것으로, 기존에 제시된 3.8 mol% 및 10 mol%의 농도로 제조하여 비교 분석하였다[23].

2.3. 가교도 측정

이온전도도 향상에 가장 효과적인 가교 조건을 도출하기 위해, UV 조사량 및 광개시제의 종류와 농도를 최적화하고 이에 따른 가교도를 측정하였다. 가교도는 겔화율(gel fraction, GF)로 평가하였으며, 시료를 60 °C에서 15분간 DMAc에 용해시키고 불용해된 겔을 여과 및 건조한 후 하여 질량을 측정하여, 겔화율을 산출하였다(식 (1)).

$$CF(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 W_0 와 W_1 은 각각 용해 전 시료와 용해되지 않은 겔의 진공 건조 후 무게이다.

2.4. 결정화도 측정

가교 PEO의 용융 온도(T_m)와 용융 엔탈피(ΔH_f)를 확인하기 위해 시차주사열량계(DSC 4000, Perkin Elmer)를 사용하였다. 10 °C/min의 승온 속도로 0 °C에서 80 °C까지 질소 기류 하에서 측정하였으며, 용융 엔탈피를 통해 시료의 결정화도($X_{C, DSC}$)를 계산하였다(식 (2)).

$$X_{C, DSC}(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서 ΔH_0 는 결정화도가 100%일 때 PEO의 이론적 용융 엔탈피 값(213 J/g)이며, ΔH_f 는 측정된 용융 엔탈피 값이다[24].

또한 가교 PEO의 결정 구조는 X선 회절 분석기(Smartlab, Rigaku)를 통해 분석하였다. XRD 측정에는 Cu-K α radiation과 Ni-filter를 사용하였으며, 3 °/min의 주사 속도로 측정하였다. 결정의 면간 거리(D)와 결정 두께(L)는 각각 Bragg 식(식 (3))과 Scherrer 식(식 (4))을 이용하여 계산하였다.

$$D(\text{\AA}) = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3)$$

$$L(\text{\AA}) = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (4)$$

여기서 λ 는 Cu-K α radiation으로 1.54 Å, β 는 최대 산란 피크의 반가폭, K 는 형상계수로 0.9이다. 또한 비결정 영역과 결정 영역 피크의 면적을 이용하여 결정화도를 계산하였다(식 (5)).

$$X_{C,XRD}(\%) = \frac{A_c}{A_a + A_c} \times 100 \quad (5)$$

여기서 A_c 와 A_a 는 각각 결정 영역과 비결정 영역의 면적이다.

2.5. 인장 시험

가교된 PEO 필름의 인장 특성은 만능재료시험기(Instron 4467, Instron)를 사용하여 측정하였다. 길이 20 mm, 폭 5 mm 및 두께 110 μ m인 시편을 제작하였고, 30 kN의 load cell을 사용하여 10 mm/min의 속도로 인장 시험을 수행하였으며, 각 조건에서 5회 반복 측정 후 평균값을 산출하였다.

2.6. 이온전도도 측정

이온전도도는 교류 임피던스 분석기(WIZ EIS Premium 1200, WIZMAC)를 이용하여 측정하였다. PEO 필름은 직경 15 mm로 펀칭한 후, 스테인리스 전극 사이에 장착하여 코인셀 형태로 제작하였다. 셀은 리튬염 용액을 액체 전해질로 주입한 GPE 셀과, PEO 용해 단계에서 리튬염을 혼합하여 제작한 SPE 셀로 나누어 구성하였다. GPE 셀의 경우, 필름 무게 대비 50% 이상의 액체 전해질을 적가하였으며, 전극과의 접착력 확보를 위해 25 °C에서 24시간 동안 에이징 후 측정하였다. SPE셀의 경우는 코인셀 제작 후 80 °C에서 2시간 동안 열처리한 후 측정하였다. 25 °C에서 55 °C까지의 온도 범위와 0.1 Hz에서 1 MHz의 진동수, 10 mV 진폭으로 벌크 저항을 측정하여 이온전도도를 계산하였고, Arrhenius 식을 이용하여 활성화 에너지를 계산하였다.

$$\sigma(S/cm) = \frac{t}{AR_b} \quad (6)$$

$$\ln(\sigma) = \ln(a) - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

여기서 σ 는 이온전도도(S/cm)이며, t 는 두께(cm), A 는 면적(cm^2), R_b 는 벌크 저항(Ω)이다. a 는 Arrhenius 상수이며, E_a 는 활성화 에너지(kJ/mol)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가교 조건 최적화

적절한 조건에서 가교하면 고분자의 결정화도를 감소시키면 리튬 이온의 사슬내 또는 사슬간 전도를 향상시킬 수 있다. 먼저 리튬염을 첨가하지 않은 PEO 용액에 대해 UV

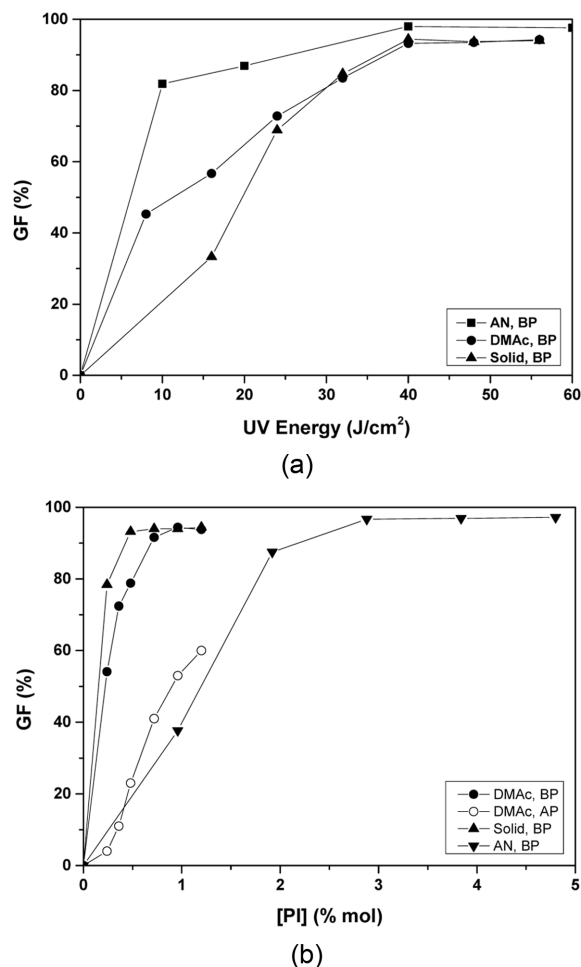


Figure 1. Gel fraction analysis: effects of (a) UV energy and (b) photoinitiator(PI)s for each processing route (AN- or DMAC-based wet processes and solid process [22]).

조사량과 광개시제 종류 및 농도 등을 조절하였고 제작된 가교 필름의 물성을 분석하였다.

Figure 1(a)에서 알 수 있듯이 UV 조사에너지가 40 J/cm² 이상일 경우 겔화율이 더 이상 증가하지 않았다. 이는 가교 고분자 네트워크 형성 시 적절한 광개시제 종류와 농도, 조사에너지 등과 함께 고분자의 상태 즉 고체나 액체 상태 등도 중요하다는 것을 알 수 있다. 또한, Figure 1(b)에서 광개시제로 BP를 첨가한 경우 AP 대비 동일 광개시제 농도에서 약 1.5배 이상의 높은 겔화율을 나타내었다. 자외선 조사 시 AP는 광붕괴되어 2개의 라디칼을 형성하지만 자체 재결합 등으로 소모되어 고분자에 대한 수소치환반응의 효율이 낮음에 비해, BP의 경우 여기된 BP가 광붕괴 없이 고분자의 수소를 선택적으로 치환하여 PEO 라디칼들을 생성한 후 분자내 또는 분자간 라디칼 재결합이 일어나 가교도가 상대적으로 높은 것으로 해석된다.

한편, 고체 상태인 건식 가교의 최적 BP 농도는 0.48 mol% 이고, DMAC 또는 AN을 용매로 사용한 습식 가교의 경우

각각 0.96 mol%와 2.88 mol%의 BP 농도 이상에서 최고 겔화율을 유지하였다. 건식 가교는 UV가 110 μm 두께 필름을 투과하기 때문에 상대적으로 낮은 PI 농도에서도 가교가 가능하다. 하지만 습식 공정에서는 약 95%가 용매로 되어있어 용매의 흡광 특성이 가교에 큰 영향을 미쳤다. 특히 AN은 365 nm의 UV 흡수가 DMAc 대비 2배 가량 크기 때문에 광개시제에 도달하는 광량이 상대적으로 감소하였고, 이에 따라 충분한 가교를 위해 3배 많은 광개시제가 요구되었다. 이후 40 J/cm²의 UV 조사에너지, 2.88 mol%의 BP 농도 등 최적화된 습식가교 조건을 적용하여 가교 필름을 제작하였다.

3.2. 결정화도

자외선 가교 조건에 따른 결정화도 변화가 고분자 전해질의 이온전도도에 미치는 영향을 분석하기 위해 DSC 및 XRD를 이용하여 각 필름의 결정화도, T_m , 면간 거리 등을 평가하였다.

PEO 필름의 DSC 결정화도는 미가교 84.8%에서 40 J/cm² 건식 가교 후 51.3%로 감소하였지만, 습식가교한 경우 결정화도가 65.4%에서 27.1%로 감소하여 습식 가교한 경우 결정화도 감소가 더 컸다(Table 1). 건식 가교에서는 결정화가 이미 완료된 고체 PEO의 비결정 또는 반결정 영역에서만 가교가 가능하므로 결정화도 감소가 적지만, 습식 공정에서는 고분자 용액상태에서 자외선을 조사하므로 가교가 균일하게 일어날 뿐 아니라 가교 사슬에 의해 결정화(고화)가 더욱 제한되므로 가교 시료의 결정화도 감소가 크게 된다. 2단계 건식 가교한 시료의 경우 1차가교시 미가교된 결정이 용융 및 재결정화되어 다시 비결정 영역이 생성되므로 자외선 재조사에 의해 가교도가 증가하여 결정화도가 24.8%까지 감소하였다. 또한 3.8 mol%의 LiPF₆를 포함한 PEO 용액을 습식가교한 경우 결정화도가 48%에서 14%로 감소하였고 2단계 가교하면 2.9%까지 감소하였다.

건식공정으로 제조한 미가교 PEO 필름의 T_m 은 67.5°C이고 건식 가교하면 64.6 °C로 감소하고 습식 가교와 2단계

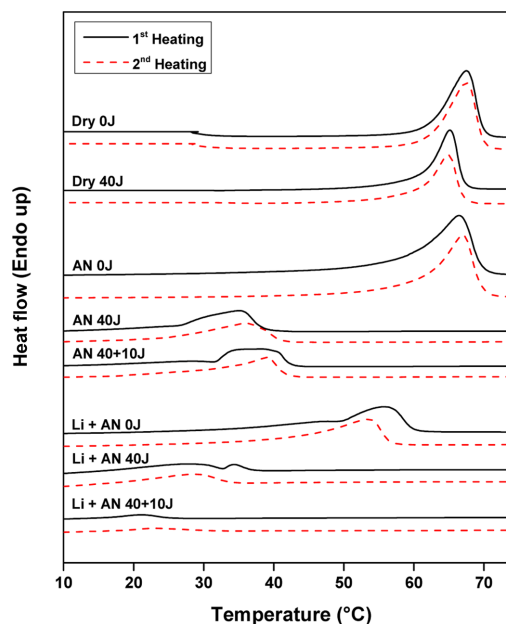


Figure 2. DSC curves of UV-crosslinked PEO films (dry [22] or AN-based wet process).

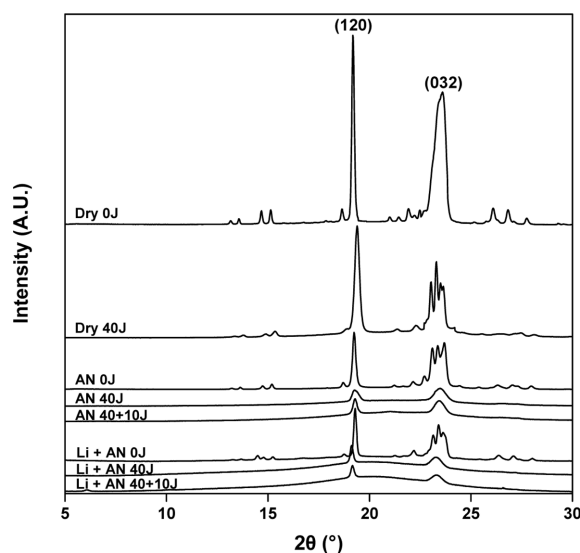


Figure 3. XRD patterns of PEO-based films with Li salt addition [22].

Table 1. DSC data of the PEO-based electrolyte films (2nd heating)

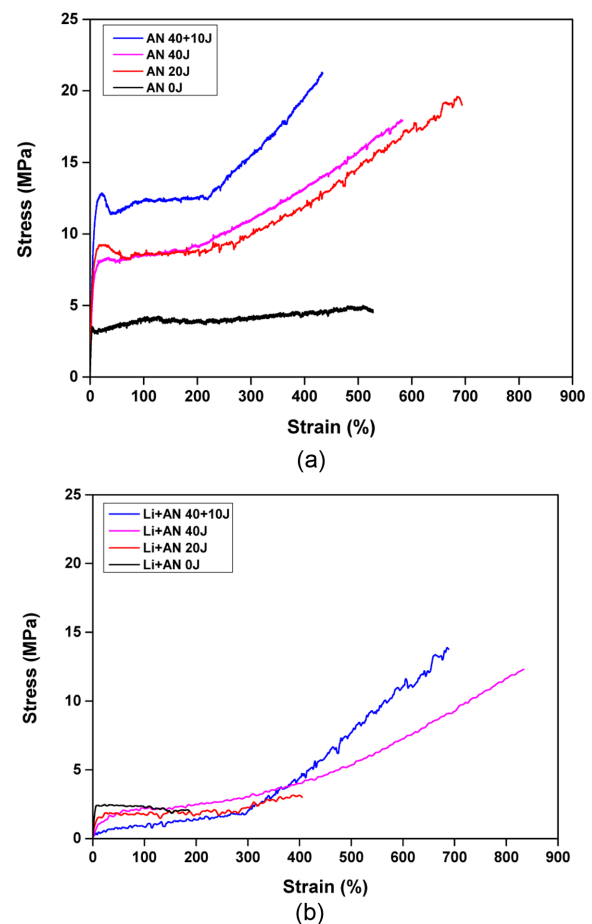
	UV energy (J/cm ²)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c	
				% Tot. wt	% PEO wt
Dry [22]	0	67.5	183.2	84.8	
	40	64.6	108.6	50.3	51.3
AN	0	66.4	141.2	65.4	
	40	36.0	50.5	23.4	27.1
AN	40+10	39.0	46.3	21.4	24.8
LiPF ₆ +AN	0	53.4	80.4	37.2	48.0
	40	28.7	23.5	10.9	14.0
LiPF ₆ +AN	40+10	23.0	4.8	2.2	2.9

Table 2. XRD data of the PEO-based electrolyte films

	UV energy (J/cm ²)	Crystallinity (%)	Miller indices (120) / (032)			
			2 θ (°)	D (Å)	β (°)	L (Å)
Dry [22]	0	83.2	19.2 / 23.8	4.6 / 3.7	0.13 / 0.29	10.8 / 4.9
	40	66.6	19.4 / 23.3	4.6 / 3.8	0.22 / 0.40	6.4 / 3.5
AN	0	74.9	19.1 / 23.7	4.6 / 3.7	0.18 / 0.36	7.8 / 3.9
	40	25.9	19.2 / 23.4	4.6 / 3.8	0.37 / 0.64	3.9 / 2.2
AN	40+10	18.8	19.3 / 23.4	4.6 / 3.8	0.22 / 0.58	6.3 / 2.4
LiPF ₆ +AN	0	71.0	19.3 / 23.4	4.6 / 3.8	0.15 / 0.17	9.7 / 8.6
	40	17.0	19.1 / 23.3	4.6 / 3.8	0.16 / 0.59	8.8 / 2.4
LiPF ₆ +AN	40+10	10.2	19.2 / 23.3	4.6 / 3.8	0.17 / 0.59	8.3 / 2.4

가교 후에는 각각 36 °C와 39 °C로 크게 감소하였는 데, 이는 고분자 사슬이 가교되어 결정두께가 작아진 것을 반영한다. 또한 LiPF₆를 함유한 PEO 용액을 습식 가교한 경우 T_m 이 53.4 °C에서 28.7 °C로 감소하였고 2단계 가교에 의해 23 °C까지 감소하였다.

자외선 가교가 결정구조에 미치는 영향을 정확하게 해석하기 위해 XRD 분석을 하였는 데(Figure 3), 19.2 °와 23.5 °에서 뚜렷한 피크를 나타내었으며, 각각 Miller Indices (120)과 (032)을 나타낸다. 먼저 가교 후의 결정화도 감소를 비교해보면, 건식 가교의 경우 XRD 결정화도가 미가교 83.2%에서 40 J/cm² 조사 후 66.6%로 감소하여 약 16% 감소하였다. 하지만 습식가교와 2단계 가교한 경우 미가교 74.9%에서 각각 25.9%와 18.8%까지 감소하여 약 56%까지 크게 감소하였다. 또한, LiPF₆를 함유한 PEO/AN 용액을 습식 가교나 2단계 가교한 경우 미가교 71.0%에서 각각 17.0%와 10.2%로 최대 61%까지 감소하였다. 이는 DSC 분석에서와 유사하게 이미 결정을 함유한 고체 상태보다 고분자 용액에 자외선을 조사하면 전체 고분자 사슬에 균일하게 가교할 수 있으므로 결정화도 감소에 더 크다. 또한 리튬 이온이 포함된 상태에서 가교하면 가교된 사슬의 결정화도 방해할 뿐 아니라 균일하게 분포한 리튬염이 고분자 사슬의 결정화를 추가적으로 방해하여 추가적인 결정화도 감소에 기여한 것으로 추정된다. 또한 건식 필름 대비 결정화도 감소가 현저하게 관찰된 습식으로 제조한 PEO의 경우 (120)면과 (032)면의 결정두께는 각각 7.8 Å와 3.9 Å이나 건식 제조 PEO 대비 결정 두께가 현저하게 작았다. 또한 LiPF₆를 포함한 용액으로 제작한 경우 결정두께가 9.7 Å와 8.6 Å로 크게 증가하였는데, 이는 리튬 이온이 PEO의 산소와 이온-쌍극자 상호작용으로 리튬 이온이 결정 내부에 삽입되어 구조가 팽창한 결과로 해석된다. 습식 자외선가교 후에는 (032)면 결정 두께가 6.2 Å 감소하였으나, (120)면의 결정 두께는 약 1.4 Å만 감소하였는 데 이는 결정 내부에 존재하던 리튬 이온이 이탈한 효과로 추정된다(Table 2).

**Figure 4.** Tensile strengths of UV-crosslinked PEO without (a) and with (b) LiPF₆.

3.3. 인장 특성

AN을 용매로 사용한 미가교 PEO 필름의 파단 인장강도와 신율은 각각 4.6 MPa와 528%이고, 2단계 가교한 경우 21.1 MPa와 436%이었다. 강도는 약 3.6배 증가하지만 신율이 17.4% 감소하여 파단일(toughness)은 2.2 GPa에서 6.5 GPa로 약 3배로 증가하였다(Figure 4(a)). 한편, 리튬 염을 포함

Table 3. Tensile strength data of the PEO-based electrolyte films

30 kN 10 mm/min	UV energy (J/cm ²)	Modulus (MPa)	Strength (MPa)	Strain (%)	Toughness (MPa)
AN	0	0.99	4.64	528	2,165
	20	0.95	20.83	743	10,731
	40	0.83	19.85	606	7,649
AN	40+10	1.00	21.10	436	6,473
LiPF ₆ +AN	0	0.55	2.64	255	502
	20	0.21	3.54	405	843
	40	0.11	12.51	868	4,797
LiPF ₆ +AN	40+10	0.04	13.80	695	3,386

한 경우 염이 PEO의 결정화를 방해하고 국부적인 결합으로 작용하여 인장강도와 신율이 대폭 감소하였다(Figure 4(b)). 그러나 2단계 가교하면 강도와 신율이 각각 13.8 MPa와 695%로 증가하여 파단일도 3.4 GPa로 증가하여 미가교 대비 약 6배 이상 향상되었다(Table 3). 이는 리튬염을 포함하는 SPE의 경우에도 자외선 가교 조건을 조절하면 우수한 기계적 특성을 갖는 SPE를 개발할 수 있음을 시사한다.

3.4. 이온전도도

겔화율 93%로 건식 가교한 PEO를 포함한 GPE 셀에 카보네이트계 전해질 용액(EO:Li=26:1, EC:DMC=1:1)을 100 wt% 첨가한 경우 25°C 이온전도도가 0.25 mS/cm이고 [22], 습식 가교한 PEO의 경우 0.71 mS/cm로 1.8배 증가하였다(Figure 5). 건식 가교는 고체 상태에서 가교하여 결정화도 감소가 적으므로 리튬 이온의 사슬내 또는 사슬간 이동이 상대적으로 제한된다. 습식가교는 용액상태에서 가교하므로 고화 시 결정화가 방해되므로 결정화도 감소가 커서 이온전도 경로가 사슬간 이동이 사슬내 이동으로 전환되므로 이온전도도가 대폭 증가할 수 있다. 특히, 습식 가

교 후 건식 가교한 2단계 가교의 경우 결정화도 감소가 극대화되므로 이온전도도가 1.08 mS/cm까지 증가하였는데 이는 건식가교 대비 3.3배 증가한 것이다.

미가교한 건식 필름의 T_m 은 67 °C이지만 습식 가교나 2단계 가교 후 각각 35 °C와 38 °C까지 감소한 것은 비결정 또는 준결정 영역의 PEO 사슬이 가교되어 결정 두께가 작아진 것을 반영한다. XRD 분석에 의한 결정화도가 미가교 83%에서 습식 가교와 2단계 가교에 의해 각각 26%와 19%까지 감소하여 가교 PEO 내 리튬 이온의 사슬내 이동이 강화되므로 이온전도도를 향상시킨다는 것을 알 수 있다.

SPE 셀을 이용하여 상온 이온전도도를 측정한 결과, LiPF₆를 리튬염을 PEO/AN 용액에 첨가하여 제막하고 2단계 가교한 SPE 셀의 이온전도도는 0.60 mS/cm이고, LiPF₆ 대신 LiTFSI를 사용하고 2단계 가교한 필름은 동일한 EO:Li 몰비에서 0.95 mS/cm로 증가하였다(Table 4). 이는 LiTFSI는 LiPF₆보다 이온쌍 해리도가 높아 전도도 향상에 기여한 것으로 판단된다. 또한 LiTFSI를 추가하여 EO:Li 몰비를 10:1로 감소시킨 경우 이온전도도가 증가하지만 1.10 mS/cm 이상 증가하지 않았다(Figure 6). PEO를 자외선 조사에 의해 가교하면 SPE의 결정화도가 비례하여 감소하고 리튬 이온의 사슬간 이동이 사슬내 이동으로 변환되어 이온 전도가

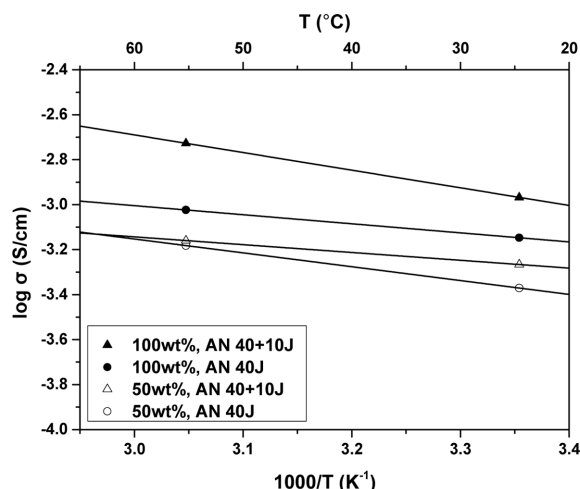
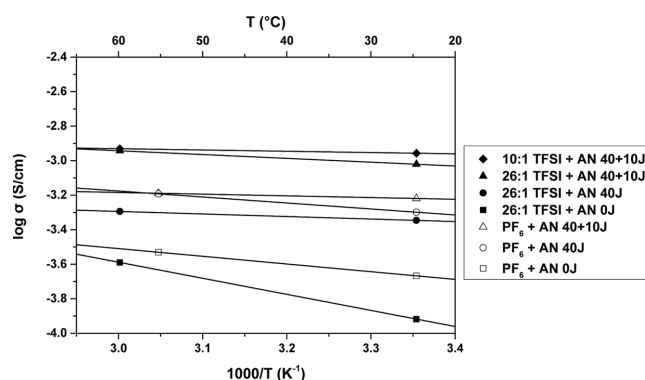
**Figure 5.** Ionic conductivity of UV-crosslinked GPEs containing LiPF₆ solution.**Figure 6.** Ionic conductivity measurements of UV-crosslinked SPE using LiPF₆ or LiTFSI at the ratio of EO to Li of either 26:1 or 10:1.

Table 4. Ion conductivity data of the SPEs containing LiPF₆ or LiTFSI

	EO:Li	UV energy (J/cm ²)	Ion conductivity (mS/cm)		E _a (kJ/mol)
			25 °C	55 or 60 °C	
LiPF ₆ +AN	26:1	0	0.22	0.29	3.7
		40	0.50	0.64	2.9
LiPF ₆ +AN	26:1	40+10	0.60	0.65	0.9
LiTFSI+AN	26:1	0	0.12	0.26	7.7
	26:1	40	0.45	0.51	1.2
LiTFSI+AN	26:1	40+10	0.95	1.14	1.8
LiTFSI+AN	10:1	40+10	1.10	1.17	0.6

수월해지고 이에 따라 활성화 에너지(E_a)도 대폭 감소하였다. LiPF₆와 LiTFSI를 사용한 미가교 SPE의 경우 E_a가 각각 3.7 kJ/mol과 7.7 kJ/mol이지만 2단계 가교에 의해 각각 0.9 kJ/mol과 1.8 kJ/mol로 0.25배로 감소하였다. 또한 액체 전해질을 50 wt%까지 첨가한 AN 기반 2단계 가교 GPE 셀의 이온전도도는 0.54 mS/cm이었지만, 2단계 가교 SPE 셀은 약 2배의 이온전도도를 보여, 액체 전해질 없이도 2단계 자외선 가교 공정을 통해 전고체 전지로 적용 가능한 수준의 높은 이온전도도를 구현할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEO 기반 고분자 전해질의 이온전도도 및 기계적 강도를 동시에 향상시키기 위해 2단계 광가교 공정을 적용하였다. 이를 위해 UV 조사 에너지, 광개시제와 리튬염의 종류 및 농도 등 변수에 대한 최적의 가교 조건을 도출하였다. 습식 가교 후 추가적인 건조 가교 즉 2단계 가교를 통해 결정화도를 효과적으로 저감시키는 동시에, 우수한 기계적 물성이 갖는 고체 고분자 전해질(SPE)을 개발할 수 있었다. 2단계 가교된 SPE의 결정화도는 미가교 대비 약 61% 감소한 10.2%를 나타내었고, 인장 강도는 13.80 MPa로 약 7배 향상되는 우수한 기계적 특성을 보였다. 또한, LiTFSI 기반의 SPE는 상온에서 1.10 mS/cm의 높은 이온전도도를 나타내어, 기존 단일 가교 공정보다도 우수한 전해질 특성을 확보할 수 있었다. 이러한 결과는 2단계 가교를 통해 SPE의 결정화도를 효과적으로 제어하면서 기계적 강도와 이온 전도성을 모두 향상시킬 수 있었음을 시사한다. 특히 열 폭주를 유발할 수 있는 액체 전해질을 첨가하지 않더라도 전고체 전지에 적용 가능한 수준의 이온 전도도를 가진 SPE를 확보할 수 있다는 점에서, 광조사에 의한 2단계 가교 공정은 차세대 전고체 전지용 전해질 개발에 있어 유용한 해결책을 제공할 수 있으리라 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 국립금속공과대학교 대학 연구과제비로 지원되었음(2024~2026).

References

1. S. G. Jo, S. J. Seo, S. K. Kang, I. C. Na, S. Kunze, M. S. Song, S. Hwang, S. P. Woo, S. H. Kim, W. B. Kim, and J. W. Lim, "Thermal Runaway Mechanism in Ni-Rich Cathode Full Cells of Lithium-Ion Batteries: The Role of Multidirectional Crosstalk", *Adv. Mater.*, 2024, **36**, 2402024.
2. H. D. Lim, J. H. Park, H. J. Shin, J. W. Jeong, J. T. Kim, K. W. Nam, H. G. Jung, and K. Y. Chung, "A Review of Challenges and Issues Concerning Interfaces for All-Solid-State Batteries", *Energy Storage Mater.*, 2020, **25**, 224–250.
3. X. Wang, X. Hao, Y. Xia, Y. Liang, X. Xia, and J. Tu, "A Polyacrylonitrile (PAN)-Based Double-Layer Multifunctional Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Sulfur Batteries", *J. Membr. Sci.*, 2019, **582**, 37–47.
4. B. Liang, S. Tang, Q. Jiang, C. Chen, X. Chen, S. Li, and X. Yan, "Preparation and Characterization of PEO-PMMA Polymer Composite Electrolytes Doped with Nano-Al₂O₃", *Electrochim. Acta*, 2019, **169**, 334–341.
5. S. H. Nam, H. M. Seong, Y. S. Kim, K. I. Kim, C. B. Kim, S. M. Kwon, and S. J. Park, "All Fluorine-Free Lithium-Ion Batteries with High-Rate Capability", *Chem. Eng. J.*, 2024, **497**, 154790.
6. A. Arya and A. L. Sharma, "Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries: A Critical Study", *Ionics*, 2017, **23**, 497–540.
7. W. H. Meyer, "Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries", *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 439–448.
8. X. Lu, Y. Wang, X. Xu, B. Yan, T. Wu, and L. Lu, "Polymer-Based Solid-State Electrolytes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries-Review", *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13**, 2301746.
9. X. Zeng, X. Liu, H. Zhu, J. Zhu, J. Lan, Y. Yu, Y.-S. Lee, and X. Yang, "Advanced Crosslinked Solid Polymer Electrolytes: Molecular Architecture, Strategies, and Future Perspectives", *Adv. Energy Mater.*, 2024, **14**, 2402671.
10. Z. Li, J. Fu, X. Zhou, S. Gui, L. Wei, H. Yang, H. Li, and X. Guo, "Ionic Conduction in Polymer-Based Solid Electrolytes", *Adv. Sci.*, 2023, **10**, 2201718.
11. H. Yang, G. V. Zhuang, and P. N. Ross, Jr., "Thermal Stability of LiPF₆ Salt and Li-Ion Battery Electrolytes Containing LiPF₆", *J. Power Sources*, 2006, **161**, 573–579.
12. S. Taminato, A. Tsuka, K. Sobue, D. Mori, Y. Takeda, O.

- Yamamoto, and N. Imanishi, "Stabilization of the Interface Between a PEO-Based Lithium Solid Polymer Electrolyte and a 4-Volt Class Cathode, LiCoO_2 , by the Addition of LiPF_6 as a Lithium Salt", *Batteries*, 2024, **10**, 140.
13. V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi, and H. K. Liu, "Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries", *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 14326–14346.
 14. S. H. Wang, S. S. Hou, P. L. Kuo, and H. Teng, "Poly(ethylene oxide)-co-Poly(propylene oxide)-Based Gel Electrolyte with High Ionic Conductivity and Mechanical Integrity for Lithium-Ion Batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 8477–8485.
 15. X. Zhang, J. Xie, F. Shi, D. Lin, Y. Liu, W. Liu, A. Pei, Y. Gong, H. Wang, K. Liu, Y. Xiang, and Y. Cui, "Vertically Aligned and Continuous Nanoscale Ceramic-Polymer Interfaces in Composite Solid Polymer Electrolytes for Enhanced Ionic Conductivity", *Nano Letters*, 2018, **18**, 3829–3838.
 16. M. S. Mustafa, H. O. Ghareeb, S. B. Aziz, M. A. Brza, S. Al-Zangana, J. M. Hadi, and M. F. Z. Kadir, "Electrochemical Characteristics of Glycerolized PEO-Based Polymer Electrolytes", *Membranes*, 2020, **10**, 116.
 17. Z. Zhou, Y. Yuan, X. Tang, W. Liu, B. Yang, J. Wen, and L. Liu, "Enhancing Ionic Conductivity of Polyethylene Oxide-Based Solid-state Electrolytes Through Blending with a Small Amount of Polyacrylic Acid: A Polymer-Anion Synergistic Mechanism", *J. Power Sourc.*, 2025, **644**, 237132.
 18. R. Khurana, J. L. Schaefer, L. A. Archer, and G. W. Coates, "Suppression of Lithium Dendrite Growth Using Cross-Linked Polyethylene/Poly(ethylene oxide) Electrolytes: A New Approach for Practical Lithium-Metal Polymer Batteries", *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 7395–7402.
 19. N. Wang, Y. Wei, S. Yu, W. Zhang, X. Huang, B. Fan, H. Yuan, and Y. Tan, "A Flexible PEO-Based Polymer Electrolyte with Cross-Linked Network for High-Voltage All Solid-State Lithium-Ion Battery", *J. Mater. Sci. Technol.*, 2024, **183**, 206–214.
 20. S. K. Ghazali, F. S. S. Azim, N. Adrus, and J. Jamaluddin, "The Effectiveness of UV-LED Photopolymerisation Over Conventional UV-Mercury for Polyurethane Acrylate Coating", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2019, **32**, 705–710.
 21. J. K. Oh, S. H. Kim, K. I. Jung, J. Huh, H. W. Jung, and J. A. Bang, "Effect of Photo-Initiators on the Crosslinking Behavior of Organic Thin Films and Their Applicability to Flexible Display Encapsulation Layer", *Polym. Korea*, 2020, **44**, 841–847.
 22. J. H. Kim, "The Development of Polymer Electrolyte Membranes for Lithium Ion Battery by LED-UV Crosslinking of Poly(ethylene oxide)", M. S. Thesis, Kumoh Institute of Technology, Republic of Korea, 2024.
 23. M. Chintapalli, T. N. P. Le, N. R. Venkatesan, N. G. Mackay, A. A. Rojas, J. L. Thelen, X. C. Chen, D. Devaux, and N. P. Balsara, "Structure and Ionic Conductivity of Polystyrene-block-poly (ethylene oxide) Electrolytes in the High Salt Concentration Limit", *Macromolecules*, 2016, **49**, 1770–1780.
 24. S. Zheng, J. Huang, Y. Li, and Q. Guo, "A DSC Study of Miscibility and Phase Separation in Crystalline Polymer Blends of Phenolphthalein Poly(ether ether sulfone) and Poly(ethylene oxide)", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 1997, **35**, 1383–1392.