

## 혼합 용매로서의 1-Ethyl-1-Methyl Piperidinium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide의 리튬 이차 전지용 전극별 거동

고아름 · 김기택\*

상명대학교 화학과

(2014년 1월 10일 접수 : 2014년 4월 20일 채택)

### 1-Ethyl-1-Methyl Piperidinium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide as a Co-Solvent for Li-ion Battery Electrodes

Ah Reum Koh and Ketaek Kim\*

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea

(Received January 10, 2014 : Accepted April 20, 2014)

#### 초 록

본 연구에서는 리튬 이차 전지의 가연성이 높은 액체 전해액의 대체 또는 개선을 위하여 이온성 액체 전해액으로 전극들에서의 거동을 관찰하였다. 이온성 액체인 1-ethyl-1-methyl piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(PP12 TFSI)는 녹는점이 85°C이므로 상온에서 고체상이다. PP12 TFSI를 단독으로 전해액에 사용할 수 없으므로 리튬 이온 전지용 용매와 혼합하여 사용한다. PP12 TFSI를 50 wt.% 이상 사용하면 난연성이 아주 좋은 반면에 점도가 높아서 전해액 함침이 어렵다. 이온성 액체의 비율을 44 wt.%(이온성 액체:용매 = 1:1.25 wt.%)로 맞추고, 혼합한 용매는 EC/DEC(1/1 vol.%)이며, LiPF<sub>6</sub>의 농도가 1.5 M이 되도록 전해액을 준비하여 연구하였다. 준비한 전해액은 자가소화시간 25초의 준수한 난연성을 가지고 있으며, 여러 종류의 전극에서도 우수한 수명 성능을 보여주었다. 적용된 전극은 LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>(LNMO), LiFePO<sub>4</sub>(LFP), Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO), artificial graphite이며, 특히 음극으로 사용된 artificial graphite에서의 전해액 분해를 방지하기 위한 첨가제의 거동도 관찰하였다. 여전히 전극으로의 함침의 문제가 다소 관찰이 되었으며 이런 문제가 개선될 수 있는 최적화된 혼합 이온성 액체 전해액이 개발된다면 이온성 액체의 난연성 특성은 더욱 활용성이 높아질 것이다.

**Abstract :** In the study, a room temperature ionic liquids as a co-solvent was used to evaluate the feasibility with various electrodes in Li-ion batteries. 1-Ethyl-1-methyl piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(PP12 TFSI) is an ionic liquid that melts at 85°C. Pure PP12 TFSI is not able to be used as an electrolyte because it is a solid salt at room temperature. PP12 TFSI is mixed with EC/DEC(1/1 vol.%) to prepare mixed solvents. The electrolyte 1.5 M LiPF<sub>6</sub> in a mixed solvent having 44 wt.% PP12 TFSI is prepared to evaluate the various electrodes. The electrolytes provides good cycles life of cells with LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>(LNMO), LiFePO<sub>4</sub>(LFP), Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO) and artificial graphite. Further improvement of the cell performances can be accomplished by enhancing wettability of electrolytes to electrodes.

**Keywords :** Lithium ion battery, Room temperature ionic liquids, Wettability

\*E-mail: Ketaek.kim@smu.ac.kr

## 1. 서 론

리튬 이온 전지는 다른 에너지 저장 장치에 비해 부피당 에너지 밀도가 높아서 노트북, 핸드폰 등 여러 소형 모바일 및 가전 제품에 널리 사용되고 있다. 그리고 최근에는 전기자동차와 대형 에너지 저장장치로도 적용하려고 하는데 대형 전지에 걸맞은 안전성 및 성능의 신뢰성의 확보가 아직은 미흡하여 이런 특징이 개선되면 상용화의 속도가 본격적으로 증가할 것이다.<sup>1,2)</sup>

본 연구에서는 가연성이 높은 액체 전해액의 대체 또는 개선을 위하여 이온성 액체 전해액을 사용할 때 전극에서의 문제에 대해 관찰하였다. 100°C 이하의 녹는점을 가지는 전해액을 상온 이온성 액체 전해액(Room temperature ionic liquids, RTILs)이라고 한다.<sup>3)</sup> 이온성 액체는 quaternary ammonium, alkylpyridinium, alkylpyrrolidinium, alkylpyrazolium, alkylimidazolium 등이  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{TFSI}^-$ 와 결합되어 있는 유기성질과 무기성질을 중간쯤 가지고 있는 염이다.<sup>4,5)</sup>

이온성 액체는 가연성 용매가 없고 그 자체가 용매인 유무기 염이므로 화재의 확산을 막아주는 특성이 있다. 이러한 이온성 액체를 사용하기 위해서는 세 가지 단점을 보완해야 한다. 세 가지 단점은 높은 점도, 낮은 전도도 그리고 음극과의 높은 반응성이다.<sup>6,7)</sup> 음극에서 충전 시에 이온성 액체가 많이 해리되어 전지의 수명이 급격히 단축되는데, 첨가제로 이를 개선하고 동시에 전지의 난연성도 확보하는 연구를 진행하였다. 연구에 사용된 이온성 액체는 piperidinium 계열의 염인 1-ethyl-1-methyl piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(PP12 TFSI)이며 이를 액체 전해액과 혼합한 이온성 액체 전해액의 전극 적용에 관한 연구를 하였다. Piperidinium 계열의 이온성 액체는 전위창이 5~6 V로 넓어서 다른 이온성 액체보다 환원에 대한 저항성이 높다.<sup>4,6,8-11)</sup> 이러한 이유로 음극의 해리 반응에 대한 저항성이 큰 소재로서 사용하게 되었고, 전해액의 지속적인 분해를 방지하기 위해 첨가제를 사용하게 되었다. PP12 TFSI는 녹는점이 85°C<sup>6)</sup>이므로 상온에서 고체상이다. PP12 TFSI를 단독으로는 전해액에 사용할 수 없으므로 리튬 이온 전지용 용매와 혼합하여 액체화하여 사용하였다. PP12 TFSI는 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체 전해액인 1-ethyl-1-propyl piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(PP13 TFSI)<sup>5,9)</sup> 보다 작은 양이온 반경을 가지고 있어서 용액화될 때 더 좋은 전도도를 가진다. PP12 TFSI:EC/DEC=1:1 wt.% 전해액은 자가소화시간 20초 미만의 우수한 결과를 얻었지만,<sup>6)</sup> 전해액의 높은 점도

에 의해 다양한 전극, 특히 graphite 계열의 음극에 적용이 불가능하여, 이보다는 이온성 액체의 구성비가 낮은 혼합 전해액을 선정하여 사용하였다. 선정된 전해액은 다양한 전압 영역의 전극에 활용하여 전해액으로서의 가능성을 판단하는 데에 이용하였는데, 적용된 전극은  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO),  $\text{LiFePO}_4$ (LFP),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), artificial graphite이었다. 특히 음극으로 사용된 artificial graphite에서의 전해액 분해를 방지하기 위한 첨가제로서 fluoroethylene carbonate(FEC)의 적용연구를 실시하였다. 모든 전극에 첨가제를 함께 사용하였지만, 음극에서의 첨가제의 역할을 중점적으로 관찰하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시약

1-Ethyl-1-methyl piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(PP12 TFSI)의 합성에 사용한 시약은 dichloromethane(Daejung chemicals&metals Co. Ltd, 99.5%), 1-methylpiperidine(Tokyo Chemical Industry Co. Ltd, 99.0%), bromoethane(Junsei chemicals Co. Ltd, 98.0%), lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(Tokyo Chemical Industry Co. Ltd, 98.0%)이었다. 전해액 준비에 사용한 리튬염은 lithium hexafluorophosphate( $\text{LiPF}_6$ )(Daejung chemicals&metals Co. Ltd)를 제공받아 재결정하지 않고 건조하여 사용하였으며, ethylene carbonate(EC)/diethylene carbonate(DEC)(1/1 vol.%(Soulbrain Co. Ltd), fluoroethylene carbonate(FEC, Soulbrain Co. Ltd)는 (주)Soulbrain에서 제공받아 사용하였다.

전극 제조 시 사용한 활물질은  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Daejung EM Co. Ltd.),  $\text{LiFePO}_4$ (Daejung EM Co. Ltd.),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Daejung EM Co. Ltd.)이며, 도전제는 super P black(Timcal Carbon), 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVdF, Sigma-Aldrich), 용매는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, Junsei chemicals Co. Ltd)이다. Artificial graphite 전극의 활물질은 artificial graphite(Nippon carbon Co. Ltd), 바인더는 sodium carboxymethyl cellulose(CMC)와 styrene butadiene rubber(SBR)이다.

### 2.2 기기를 이용한 분석

합성한 이온성 액체의 확인은 nuclear magnetic resonance(NMR, Bruker, Avance-250) 장비를 사용하여 실시하였다. 측정 용매는 chloroform-d( $\text{CDCl}_3$ , Cambridge Isotope Laboratories Inc.)를 사용하여,  $^1\text{H-NMR}$ 로 합성 물질을 확인하였다.

난연성 측정 방법으로는 self-extinguishing time(SET) 실험을 이용하였다.<sup>6,12,13</sup> 전해액의 용기로는 직경 20 mm, 높이 1.6 mm인 원통형 용기를 사용하였다. 준비한 전해액을 용기에 넣어 무게를 잰 후 전해액이 점화되어 소화되기까지의 시간을 기록하였다. 전도도 측정은 Mettler toledo 사의 전도도 장비(seven Go Pro SG7 FK2)를 사용하여 측정하였다. 전도도 전극(Inlab 738, Mettler Toledo International Inc.)은  $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$ 의 전도도 표준용액(Mettler Toledo International Inc.)으로 교정을 하였다. 전도도 측정은 글러브박스 내에서 이루어졌다. 점도 측정은 ViscoClock(SI Analytics GmbH), Micro ubbelohde viscometer(SI Analytics GmbH 537 20, 537 30)를 사용하여 측정하였다. 점도 측정은 글러브박스 내에서 이루어졌다.

전기화학적 안정성 측정인 linear sweep voltammetry (LSV)는 BioLogic science instruments 사의 SP-150 장비를 사용하여 측정하였다. 전지 조립은 글러브박스에서 이루어졌으며, 충전 및 방전 실험은 cell test system(PNE solution Co. Ltd)을 사용하였다.

## 2.2 전해액 준비

이온성 액체인 PP12 TFSI의 합성과정은 Fig. 1과 같으며, 플라스크에 dichloromethane, 1-methylpiperidine, bromoethane을 반응시켜서 중간 생성물인 PP12 Br을 얻은 후 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide와의 음이온 교환 반응을 통하여 최종 생성물인 PP12 TFSI를 얻었다. 최종 생성물에 중간 생성물인 PP12 Br이 여전히 존재하는지를 확인하기 위해  $\text{AgNO}_3$  용액을 가하여 담황색의  $\text{AgBr}$  침전이 생기는지 확인하였고, PP12 TFSI의 NMR 분석 결과는 Fig. 1과 같다.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ 1.40(3H, t,  $\text{CH}_3$ ), 1.76(2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.92 (4H, m, 2- $\text{CH}_2$ ), 3.04 (3H, s, N- $\text{CH}_3$ ), 3.36 (4H, m, 2N- $\text{CH}_2$ ), 3.47 (2H, q, N- $\text{CH}_2$ )

전해액은 이온성 액체 전해염과 용매를 무게비로 PP12 TFSI와 EC/DEC(1/1 vol.%)을 먼저 혼합한 후

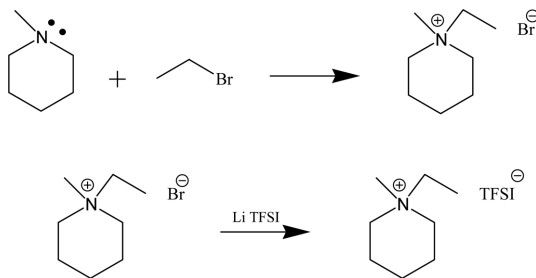


Fig. 1. Synthesis of PP12 TFSI.

1.5 M 전해액을 준비하는데 필요한  $\text{LiPF}_6$ 를 혼합하여 준비하였다. 첨가제로는 fluoroethylene carbonate (FEC)(Soulbrain Co. Ltd)를 사용하였다.

## 2.3 전극 제작

총 4 가지의 전극을 이용하여 혼합 이온성 액체의 활용 가능성을 점검하였다. 양극으로는  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO)와  $\text{LiFePO}_4$ (LFP)가 제작되었으며, 음극용 전극으로는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)와 artificial graphite가 제작되었다. 양극과 음극으로 활용된 전극의 합제 비율은 다음과 같다. LNMO 전극은  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ : super P black:PVdF = 87:7:6, LFP 전극은  $\text{LiFePO}_4$ : super P black:PVdF = 85:8:7, LTO 전극은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ : super P black:PVdF = 85:5:10, 그리고 artificial graphite 전극은 artificial graphite: sodium carboxymethyl cellulose(CMC): styrene butadiene rubber(SBR) = 95:2.5:2.5의 합제 비율로 제작되었다. 실험용 cell은 2032 type coin cell(Hohsen Co.)을 사용하였고, 분리막은 Celgard 2320을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 난연성

이온성 액체의 가장 큰 장점 중에 하나는 난연성이다. 합성하여 제조한 이온성 액체의 난연성을 알아보기 위해서 self-extinguishing time(SET, 자가소화시간)을 측정하였다. SET 측정은 어떤 물질에 불을 붙인 후 얼마나 오래 타는지 시간을 측정하는 것이다. 단위 무게당 연소시간을 측정하여 짧은 시간이 측정되는 물질이 더 난연성이 높은 것이다.

SET 실험을 시행한 전해액은 총 4 가지이며 각 시료를 5회 측정하여 평균값을 구하였다. 이온성 액체와 용매의 비율은 무게비로 혼합하여 준비하였다. 1.5 M  $\text{LiPF}_6$  EC/DEC(1/1 vol.%) 용액에 이온성 액체를 혼합하는데 무게비로 혼합하고, 이 때 새로 형성된 혼합 용매에 합당하게  $\text{LiPF}_6$ 를 추가로 첨가하여 최종 농도를 1.5 M로 맞추었다.

이온성 액체의 혼합비율을 높일수록 난연성이 증가하는데 이온성 액체가 50 wt.% 정도까지 증가하면 graphite 계열 음극의 함침성이 악화되어 전극의 충전과 방전용량이 급격히 저하되었다. 본 연구에서는 전지 실험이 가능한 수준에서 최대한 난연성이 좋은 혼합 비율까지 준비하여 전지 실험에 활용하였다. Table 1의 가장 아래 부분에 표기되어있는 1.5 M  $\text{LiPF}_6$  (PP12 TFSI: EC/DEC = 1:1.25 wt.%)를 선정하여 전극 실험에 적용하였다. 첨가제의 영향도 관찰하기 위하여 첨가제인 FEC를 준비하였다.

1.5 M  $\text{LiPF}_6$ (PP12 TFSI: EC/DEC = 1:1.25 wt.%)

**Table 1. Self-extinguishing time (SET) of the electrolytes**

Electrolyte	SET(s g <sup>-1</sup> )
1.5 M LiPF <sub>6</sub> in EC/DEC (1:1 vol.%)	81.3
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 2 wt.%)	48.2
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.5 wt.%)	32.5
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.25 wt.%)	25.2

( 전해액 A)와 음극 보호 첨가제 FEC를 무게비로 혼합한 1.5 M LiPF<sub>6</sub>(PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.25 wt.%) + 6 wt.% FEC( 전해액 B)를 각각 글러브박스 내에서 혼합하여 만들었고, 제공받은 1.5 M LiPF<sub>6</sub>(EC:DEC = 1:1 vol.%( 전해액 C)은 전해액 A와 B의 결과 비교에 사용하였다.

### 3.2 전도도(Conductivity)

선정된 전해액 1.5 M LiPF<sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1:1.25 wt.%( 전해액 A)와 1.5 M LiPF<sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1:1.25 wt.%) + 6 wt.% FEC( 전해액 B)의 전도도를 측정된 결과는 Table 2에 나타내었다. 전해액 A의 전도도는 2.72 mS cm<sup>-1</sup>, 전해액 B의 전도도는 3.38 mS cm<sup>-1</sup>로, 이 전도도는 고출력이 아닌 전지의 작동에서 사용이 가능한 수준이다. 첨가제 FEC로 인하여 전해액의 전도도가 다소 개선되었다.

### 3.3 점도(Viscosity)

선정된 전해액인 전해액 A, 전해액 B, 전해액 C의 점도를 측정된 결과는 Table 3에 나타내었다. 전해액 A의 점도는 45.93 cP, 전해액 B의 점도는 38.44 cP, 전해액 C의 점도는 7.53 cP이다. 전해액 C와 비교하여 전해액 A와 B의 점도가 높은 것을 수치로 확인하였다. 전도도와 마찬가지로 첨가제 FEC를 넣은 전해액의 점도가 다소 개선되었다.

### 3.4 전기화학적 안정성

전해액의 전기화학적 안정성을 관찰하기 위하여 linear sweep voltammetry(LSV)를 수행하였다. 주시속

**Table 2. Conductivity values of the electrolytes**

Electrolyte	Conductivity (mS cm <sup>-1</sup> )
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.25 wt.%) (Electrolyte A)	2.72
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.25 wt.%) + 6 wt.% FEC (Electrolyte B)	3.38

도는 2 mV s<sup>-1</sup>로 정하였고, Li과 stainless steel electrode를 사용하여 측정하였다. 실험한 전해액은 전해액 A, B, C로 총 3가지이며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 세 가지 전해액 모두 비슷한 전기화학적 안정성을 가지고 있었다. 다만, 그 중에 전해액 C의 분해전류가 가장 큰 편이고 첨가제에 의해 양·음극 반응에서의 전류가 다소 작아지는 경향을 관찰 할 수 있다. 전해액의 안정성은 LSV를 참고하여 수명실험에서 구체적으로 관찰할 수 있다.

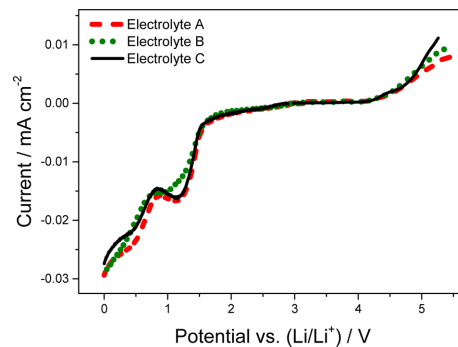
위의 전해질 모두 1.5 V영역에서 분해되는 전형적인 분해 전압을 보여주며, 이후의 수명은 SEI 형성 상태에 따라 좌우되는데, 순수 이온성 액체는 지속적인 전해액 분해로 말미암아 전지의 수명에 좋지 않은 영향을 준다.

### 3.5 전극들과의 수명 실험(Cycle tests)

충·방전 실험은 다양한 전압에서의 거동을 관찰하기 위해서 4개의 전극으로 실험하였다. LNMO는 4.9 V까지 충전하는 조건이므로 일반 전해액으로는 사용 가능한 한계를 조금 넘었지만, 상온에서 작동하는 경우는 수십 사이클까지는 수명 실험이 가능하므로 검증하는 데에는 무리가 없다고 판단하여 포함하였다.<sup>6)</sup> 다음 전극은 금속 산화물인 LFP인데 4.2 V까지 충전이 되는 물질이며, 이온성 액체가 아닌 일반 전해액도 전기화학적 안정성에는 문제가 없는 물질이지만, 이온

**Table 3. Viscosity value of the electrolytes**

Electrolyte	Viscosity(cP)
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.25 wt.%) (Electrolyte A)	45.93
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.25 wt.%) + 6 wt.% FEC (Electrolyte B)	38.44
1.5 M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC = 1:1 vol.%) (Electrolyte C)	7.53

**Fig. 2. Linear sweep voltammograms of the electrolytes.**

성 액체의 적용에 문제가 있는지의 여부를 검증할 목적으로 이용하였다. LTO는 작동전압이 3.0 V 미만이므로 음극소재로 많이 활용되며 이 소재와의 적용성도 검증하였다. 마지막으로, 대표적인 음극소재로서 graphite 계열 소재인 artificial graphite의 검증인데, 전해액은 graphite 전극 소재에서 다량 분해되며 SEI의 형성이 완료될 때까지 계속 분해된다. 특히 이온성 액체의 분해는 아주 심각하여 이온성 액체가 리튬 이온 전지에 적용될 때 음극에서의 반응성의 제어가 가장 중요한 관찰 요소가 된다.

충·방전 수명 시험의 전압 조건은  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 는 4.9 V~3.5 V,  $\text{LiFePO}_4$ 는 4.2 V~2.5 V,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 1.1 V~2.5 V이었으며, artificial graphite는 0 V~2.0 V이다.

실험에 사용한 전해액은 전해액 A, 전해액 B, 전해액 C이며, 음극인 artificial graphite에 쓰인 전해액 C에는 첨가제인 FEC를 6 wt.% 함유하고 있다.

Fig. 3은 전해액 A, B와 C로 LNMO 전극의 수명 실험을 실시한 결과이다. 전해액 A의 방전 용량은 111~125  $\text{mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 91~95%이다. 전해액 B의 방전 용량은 113~125  $\text{mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 93~98%이다. 그리고 전해액 C에서 방전 용량은 118~126  $\text{mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 96~97%이다.

LNMO의 용량은 130  $\text{mAh g}^{-1}$ 이 제공되는 활물질을 사용하였으며, 이온성 액체가 사용된 전해액 A와 B는 기대 용량보다 5% 작은 초기 용량을 제공하였다. 전해액 A의 용량 유지율은 89.1%, 전해액 B는 90.7%, 전해액 C는 93.8%이다. 용량 유지율은 전반적으로 우수하지 못하고 특히 이온성 액체를 사용한 전해액의 유지율이 더 낮았다. 이온성 액체가 카보네이트 계열의 용매보다 산화내구성이 우수한데<sup>8)</sup> 충전과 방전을 겪으면서 쿨롱 효율이 지속적으로 낮아지는 것은 점도의 영향이 주요하다. 이온성 액체는 높은 점도로 인해 비교적 좋지 않은 수명 특성을 보인다.<sup>14,15)</sup> 본 실험에서의 전해액은 카보네이트 계열의 용매와 혼합하여서 점도가 감소하였으나 기존 카보네이트 전해액과

비교해볼 때 다소 높은 점도를 보여주었는데, 점도에 의한 이온의 거동이 방해 받은 것으로 판단된다. 높은 전압 구간에 의한 전해액 분해는 전해액 C에서 더 활발한데 이온성 액체의 분해에 의한 용량 감소가 아닌 이온성 액체에 의해서 방전 속도가 느려지게 되어 쿨롱 효율이 감소 되는 것이 관찰되었다. 첨가제가 사용된 경우에 용량 유지율과 쿨롱 효율이 다소 개선되는 것은 첨가제에 의한 점도와 전도도의 개선에 의한 것이다. 급격하지는 않지만 충전 용량이 지속적으로 감소하므로 이에 비례하여 방전 용량이 감소함을 보여주고 있다. 원인은 전해액 분해 또는 저항 증가 등 다양하며<sup>16-18)</sup> 충전량이 감소하는 것을 개선해야만 이온성 액체의 LNMO 전극으로의 적용이 가능할 것이다.

Fig. 4는 전해액 A, B와 C로 LFP 전극의 수명 실험을 실시한 결과이다. 전해액 A의 방전 용량은 132~139  $\text{mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 98~100%이다. 전해액 B의 방전 용량은 135~143  $\text{mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 99~100%이다. 그리고 전해액 C에서 방전 용량은 144~146  $\text{mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 98~99%이다.

LFP의 용량은 145  $\text{mAh g}^{-1}$ 이 제공되는 활물질을 사용하였다. 위의 세 가지 전해액의 결과 전해액 C를 제외한 전해액 A와 B에서 모두 초기 용량이 기대치보다 10% 정도 낮게 제공되었다. 용량 유지율은 전해액 A는 104.3%, 전해액 B는 105.5%, 전해액 C는 100.7%이다. 전해액 C는 초기 용량을 유지하였고, 전해액 A와 B에서는 점차 용량이 증가하여 초기보다 거의 5% 정도 증가하였다. 사이클이 진행될수록 용량이 점차 증가하는 것은 혼합 이온성 액체 전해액의 점도 때문에 합침이 완료되지 않은 상태로 작동하던 전극이 사용될수록 합침이 진행되어 정상적인 용량으로 접근하는 것으로 볼 수 있다. 이온성 액체 전해액이 LNMO 전극에서처럼 방전 속도를 느리게 하지 않고 전해액 C보다 상대적으로 개선된 쿨롱 효율을 제공하여 전해액 A와 B의 용량 유지율이 105%에 접근하게 되었다. LFP 전극은 LNMO 전극에서와 같이 충전

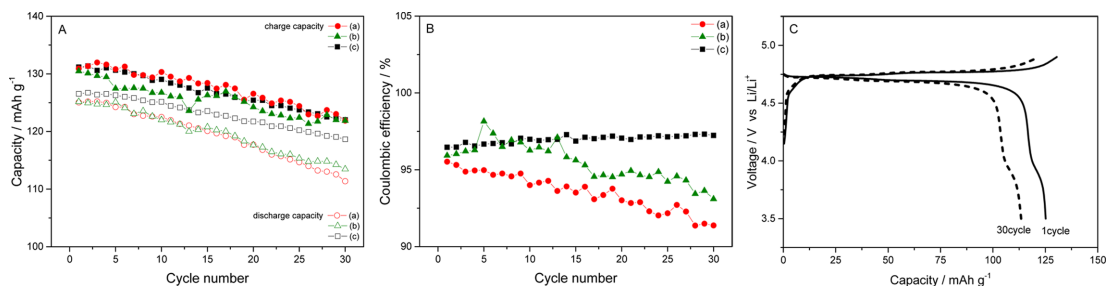


Fig. 3. Cycle life test with LNMO electrodes. (a), (b), and (c) represent electrolytes A, B, and C respectively. Charge and discharge tests were performed at a 0.2 C rate. Panel C is the result with the electrolyte B.

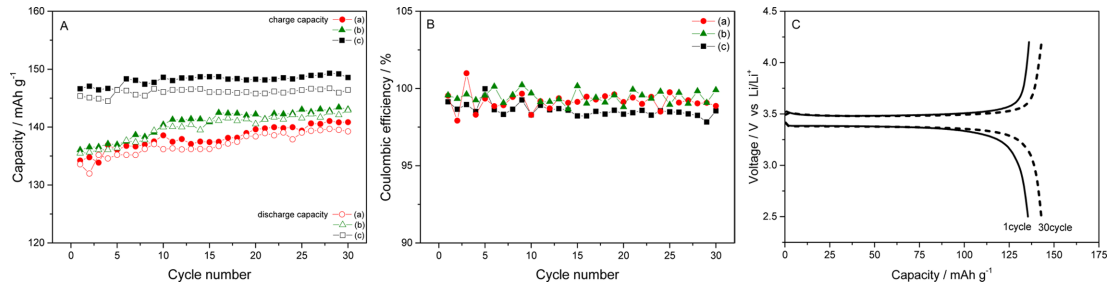


Fig. 4. Cycle life test with LFP electrodes. (a), (b), and (c) represent electrolytes A, B, and C respectively. Charge and discharge tests were performed at a 0.2 C rate. Panel C is the result with the electrolyte B.

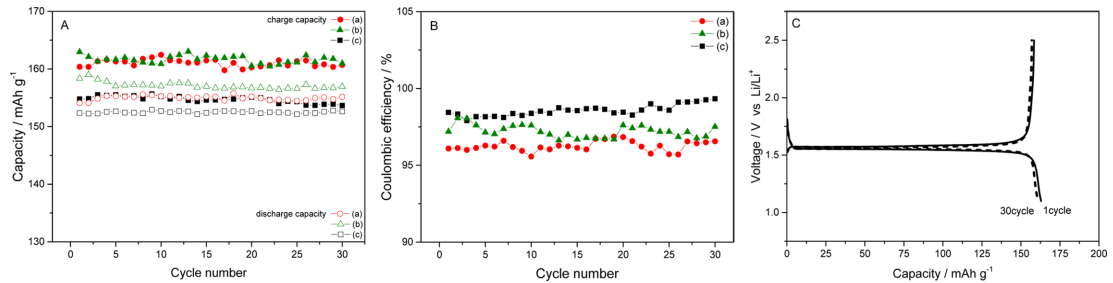


Fig. 5. Cycle life test with LTO electrodes. (a), (b), and (c) represent electrolytes A, B, and C respectively. Charge and discharge tests were performed at a 0.1 C rate. Panel C is the result with the electrolyte B.

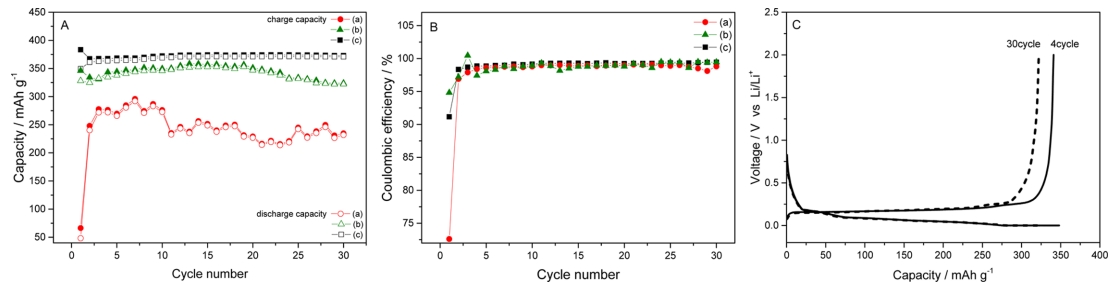
용량의 감소를 보여주지 않았다. 비교적 높은 쿨롱 효율 및 용량 유지율의 결과는 이온성 액체의 사용이 가능한 수준의 수명 특성을 보여주고 있다.

Fig. 5는 전해액 A, B와 C로 LTO 전극의 수명 실험을 실시한 결과이다. 전해액 A의 방전 용량은  $154\sim 155\text{ mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 95~96%이다. 전해액 B의 방전 용량은  $156\sim 159\text{ mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 96~98%이다. 그리고 전해액 C에서 방전 용량은  $152.2\sim 152.9\text{ mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 98~99%이다.

LTO의 용량 유지율은 전해액 A는 100.7%, 전해액 B는 99.1%, 전해액 C는 100.2%이다. 세 가지 전해액 모두 비 가역용량 없이 높은 충·방전 효율을 보여주었다. 사이클이 진행되는 동안 전해액에서 LTO의 용량변화는 거의 없었고 LFP와 LTO의 구동전압에서는 전해액의 분해가 미미하여 이온성 액체의 분해나 전지 수명 문제는 없었던 보고<sup>19,20</sup>와 유사한 결과를 얻었다. 세 전해액 모두 쿨롱 효율이 95~99% 정도이며 초기 용량을 거의 100% 유지하였다. LTO 전극에서는 전해액 A와 B가 전해액 C보다 더 많은 용량을 제공하였다. LNM와 LFP에서는 0.2 C로 충·방전이 되어서 동일한 조건은 아니지만 LTO 전극에서 혼합 이온성 액체 전해액이 더 많은 용량을 제공하는 것은 좀 더 심층적인 연구와 비교실험이 필요하다고 판단

된다. 이온성 액체를 사용할 때, 충·방전 효율이 95~99% 인데 용량 높은 유지율을 보이는 사례는 보고되고 있으나, 그 정확한 이유는 아직 알려지지 않았다.<sup>13</sup> 결과적으로 LTO 전극과 이온성 액체 혼합 용매 간의 문제는 없는 것으로 관찰되었다.

Fig. 6은 전해액 A, B와 C로 artificial graphite 전극의 수명 실험을 실시한 결과이다. Artificial graphite 전극에서는 전해액 C에도 6 wt.% FEC를 첨가제로 사용하였다. 전해액 A의 첫 번째 cycle을 제외한 방전 용량은  $213\sim 292\text{ mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 96~99%이다. 전해액 B의 첫 번째 cycle을 제외한 방전 용량은  $322\sim 353\text{ mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 97~100%이다. 전해액 C의 첫 번째 cycle을 제외한 방전 용량은  $361\sim 371\text{ mAh g}^{-1}$ 을 얻었고, 쿨롱 효율은 98~99%이다. 이온성 액체를 포함하는 전해액 A와 B의 쿨롱 효율이 이온성 액체가 없는 전해액 C보다 떨어지는 것은 용매의 분해에 의한 기여보다도 점도에 의한 요인에 기인한다. 높은 점성에 의해서 전해액이 작용 가능한 전극의 분율이 작아서 기대 용량보다 훨씬 낮은 용량을 제공한다. Fig. 6에 의하면 이온성 액체 전해액을 사용하는 두 개의 전해액 모두 기대 용량보다 더 많은 충전이 되지 않았다. 기대 용량보다 낮은 충전이 되는 상태에서 낮은 쿨롱 효율에 의해서 용량 유지율이 떨어지는 것이다. 현재의 실험



**Fig. 6.** Cycle life test with artificial graphite electrodes. (a), (b), and (c) represent electrolytes A, B, and C containing 6 wt.% FEC respectively. Charge and discharge tests were performed at a 0.1 C rate. Panel C is the result with the electrolyte B.

조건에서의 graphite 계열 음극과의 수명 특성은 더 많은 개선이 필요하다.

위의 관찰에 의하면 이온성 액체가 혼합된 용매에서의 급격한 용매의 분해는 관찰되지 않는다. 다만, 점도에 의한 이온의 구동이 느려져서 기대했던 충전을 하지 못하고 낮은 쿨롱 효율에 의해 지속적인 용량의 감소를 보여주었다. Artificial graphite는 전해액의 함침이 어려워, 이온성 액체의 함량이 50 wt.% 이상인 경우는 아주 낮은 용량만 제공하는 것을 관찰하였다. 이온성 액체의 함량이 높을 경우에 좋은 난연성을 제공하지만, 전극으로의 전해액 함침과 이온 이동의 제약이 있어서 순도 높은 이온성 액체의 적용에는 어려운 점이 있다.

비록 급격한 전해액 분해는 관찰하지 못했지만, 결과적으로 전해액 분해와 관련이 없는 LFP와 LTO 전극에서의 용량 유지율은 아주 우수한 반면 LNMO와 artificial graphite 전극에서의 용량 유지율은 우수하지 못했다. 이온성 액체 전해액 조성, 전도도, 점도, 온도 등 전극의 성능에 영향을 주는 요인 뿐만 아니라, 전해액의 분해를 억제하는 반응에 대한 연구 등이 요구된다. 혼합 이온성 액체는 본 연구에서처럼 카보네이트 계열 용매, 첨가제의 혼합뿐만 아니라, 이종의 이온성 액체들에 대한 혼합도 단일 이온성 액체의 단점을 보완하는 방향으로 개선 될 것이다. 함침의 문제는 전지를 실제 제조하는 과정에서 중요한 기술적인 부분이라고 할 수 있는데, 흔히 실시하는 느린 속도의 충·방전을 실시하여 전해액의 충분한 함침을 기대하기는 어렵다. 본 논문에서도 관찰하였듯이 첨가제의 개발이 필요하며, 고온 함침도 부가적인 방법이 될 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에 사용한 난연성이 우수한 이온성 액체 전해액인 1.5 M LiPF<sub>6</sub>(PP12 TFSI : EC/DEC = 1 : 1.25 wt.%)는 여러 전극에서 이온성 액체가 첨가되지 않은 1.5 M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC 전해액과 유사한 용량을 얻을 수 있었

다. 다만, 이온성 액체의 낮은 전도도와 높은 점도에 의해서 제공할 수 있는 용량이 조금 줄어드는 것을 관찰하였다. 또한 아주 빠른 속도의 충·방전에는 어려움이 있었다. 사용된 첨가제는 잠재적인 용매의 분해를 억제할 수 있지만, 본 연구에서는 점도와 전도도의 개선에 더 큰 효과를 보여주었다. 함침과 같은 점도의 개선뿐 아니라, 이온성 액체의 분해 반응을 관찰하는 연구의 추가적인 수행이 이온성 액체의 상용화를 앞당길 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 논문은 상명대학교 교내연구비의 지원에 의해 수행된 연구임.

#### 참고문헌

1. J. B. Goodenough and Y. Kim, 'Challenges for Rechargeable Li Batteries', *Chemistry of Materials*, **22**, 587-603, (2010).
2. C. K. M. Endo, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, 'Recent development of carbon materials for Li ion batteries', *Carbon*, **38**, 183-197, (2000).
3. M. Galiński, A. Lewandowski, and I. Stępiak, 'Ionic liquids as electrolytes', *Electrochimica Acta*, **51**, 5567-5580, (2006).
4. A. Lewandowski and A. Ćwiderska-Mocek, 'Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies', *Journal of Power Sources*, **194**, 601-609, (2009).
5. J. Xu, J. Yang, Y. NuLi, J. Wang, and Z. Zhang, 'Additive-containing ionic liquid electrolytes for secondary lithium battery', *Journal of Power Sources*, **160**, 621-626, (2006).
6. K. Kim, Y.-H. Cho, and H.-C. Shin, '1-Ethyl-1-methyl piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as a co-solvent in Li-ion batteries', *Journal of Power Sources*, **225**, 113-118, (2013).
7. S.-Y. Lee, H. H. Yong, S. K. Kim, J. Y. Kim, and S. Ahn,

- 'Performance and thermal stability of LiCoO<sub>2</sub> cathode modified with ionic liquid', *Journal of Power Sources*, **146**, 732-735, (2005).
8. V. Borgel, E. Markevich, D. Aurbach, G. Semrau, and M. Schmidt, 'On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems', *Journal of Power Sources*, **189**, 331-336, (2009).
  9. H. Sakaebe and H. Matsumoto, 'N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery', *Electrochemistry Communications*, **5**, 594-598, (2003).
  10. R. A. Di Leo, A. C. Marschlok, K. J. Takeuchi, and E. S. Takeuchi, 'Battery electrolytes based on saturated ring ionic liquids: Physical and electrochemical properties', *Electrochimica Acta*, **109**, 27-32, (2013).
  11. M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, and G. B. Appetecchi, 'The role of the cation aliphatic side chain length in piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids', *Electrochimica Acta*, **57**, 153-159, (2011).
  12. Y.-H. Cho, K. Kim, S. Ahn, and H. K. Liu, 'Allyl-substituted triazines as additives for enhancing the thermal stability of Li-ion batteries', *Journal of Power Sources*, **196**, 1483-1487, (2011).
  13. L. Lombardo, S. Brutti, M. A. Navarra, S. Panero, and P. Reale, 'Mixtures of ionic liquid - Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries', *Journal of Power Sources*, **227**, 8-14, (2013).
  14. J. Jin, H. H. Li, J. P. Wei, X. K. Bian, Z. Zhou and J. Yan, 'Li/LiFePO<sub>4</sub> batteries with room temperature ionic liquid as electrolyte', *Electrochemistry Communications*, **11**, 1500-1503, (2009).
  15. X.-G. Sun and S. Dai, 'Electrochemical investigations of ionic liquids with vinylene carbonate for applications in rechargeable lithium ion batteries', *Electrochimica Acta*, **55**, 4618-4626, (2010).
  16. L. Hu, Z. Zhang and K. Amine, 'Electrochemical investigation of carbonate-based electrolytes for high voltage lithium-ion cells', *Journal of Power Sources*, **236**, 175-180, (2013).
  17. Y. Talyosef, B. Markovsky, G. Salitra, D. Aurbach, H. J. Kim and S. Choi, 'The study of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 5-V cathodes for Li-ion batteries', *Journal of Power Sources*, **146**, 664-669, (2005).
  18. S. Brutti, G. Greco, P. Reale and S. Panero, 'Insights about the irreversible capacity of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode materials in lithium batteries', *Electrochimica Acta*, **106**, 483-493, (2013).
  19. A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagac, A. Vjih and K. Zaghbi, 'Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance', *Journal of Power Sources*, **195**, 845-852, (2010).
  20. K. Zaghbi, M. Dontigny, P. Perret, A. Guerfi, M. Ramanathan, J. Prakash, A. Mauger and C. M. Julien, 'Electrochemical and thermal characterization of lithium titanate spinel anode in C-LiFePO<sub>4</sub>/C-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> cells at sub-zero temperatures', *Journal of Power Sources*, **248**, 1050-1057, (2014).