

고전압 리튬이차전지를 위한 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 양극용 전해질로써 상온 이온성 액체 전해질의 불순물 효과에 관한 연구

김지용¹ · Tron Artur V.¹ · 임태은^{2,*} · 문준영^{1,*}

¹인천대학교 에너지화학공학과

²전자부품연구원

(2015년 3월 31일 접수 : 2015년 4월 4일 수정 : 2015년 4월 4일 채택)

The Influence of Impurities in Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte for Lithium Ion Batteries Containing High Potential Cathode

Jiyong Kim¹, Tron Artur V.¹, Taeun Yim^{2,*}, and Junyoung Mun^{1,*}

¹Department of Energy and Chemical Engineering, Incheon National University, Incheon, Republic of Korea.

²Advanced Batteries Research Center, KETI, Gyeonggi-do, Republic of Korea

(Received March 31, 2015 : Revised April 4, 2015 : Accepted April 4, 2015)

초 록

상온 이온성 액체인 propylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PMPyr-TFSI)를 리튬이차전지 전해질 용매로 사용 시 PMPyr-TFSI 내 수분 및 브롬 불순물이 전지의 성능에 미치는 영향을 연구하였다. 고전압 양극 물질인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 스피넬 구조 양극을 이용한 반쪽 전지의 전해질로 PMPyr-TFSI를 사용 하는데 있어, PMPyr-TFSI의 수분 함유량을 각각 12, 77, 1060 ppm으로 제어하고 전압 곡선 개형 및 쿨롱 효율 거동 추적을 통해 PMPyr-TFSI 수분량이 전지 성능에 부정적인 영향을 미치는 것을 구체적으로 확인하였다. 또한, PMPyr-TFSI 전해질 내의 브롬 이온 불순물 양 제어를 통하여, 전지 내에서 브롬 이온 불순물과 관련한 전기화학 부반응을 찾아 내었다. 이들 할로겐 불순물에 의한 초기 전지 쿨롱 효율 저하는 눈에 띄었으나, 수명 저하에는 큰 변화가 없음을 확인하였다.

Abstract : We report the effect of the impurities including water and bromide in the propylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PMPyr-TFSI) on the electrochemical performance of lithium ion batteries. The several kinds of PMPyr-TFSI electrolytes with different amount of impurities are applied as the electrolyte to the cell with the high potential electrode, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel. It is found that the impurities in the electrolytes cause the detrimental effect on the cell performance by tracing the cycleability, voltage profile and Coulombic efficiency. Especially, the polarization and Coulombic efficiency go to worse by both impurities of water and bromide, but the cycleability was not highly influenced by bromide impurity unlike the water impurity.

Keywords : lithium secondary battery, high potential, electrolyte, ionic liquid, impurity

*E-mail: jymun@inu.ac.kr

1. 서 론

최근, 꾸준한 인구 증가 및 폭발적 산업 발전으로 화석연료 사용이 지속적으로 증대되고 있으며, 이로 인한 과도한 이산화탄소 발생은 대중 및 과학자들로 하여금 지구 온난화에 대한 우려를 높이고 있다. 동시에 세계 정세에 따라 급격하게 변화하는 유가는 불안정한 에너지 자원 공급을 야기하고 있다. 이러한 복잡한 에너지 문제를 해결하기 위하여, 에너지 소비를 낮추고, 높은 에너지 효율을 갖도록 하는 에너지 저장 장치를 이용한 새로운 장치 개발을 가속화 하고 있다. 이들 중 가장 대중화에 가까운 것은 에너지 효율과 환경 오염 부담을 낮춰주는 전기 자동차 (electric vehicles, EV)와 에너지 저장 시스템 (energy storage system, ESS) 이라 할 수 있다. 리튬이차전지가 사용되던 기존의 노트북, 핸드폰과 같은 기존의 소형 장치들과는 달리, EV와 ESS는 높은 에너지를 요하는 장치들로서, 이들의 발전으로 인하여 리튬이차전지의 패러다임이 작은 전지에서 큰 전지로 전환되고 있다. 1992년, 소니가 처음으로 리튬이차전지를 상용화 한 이래, 이들은 높은 용량, 우수한 수명 및 출력 특성으로 인하여 가장 신뢰성 있는 에너지 저장/변환 장치로 주목을 받고 있으며, 또한 시장의 요구에 따라, 꾸준한 전지 성능 개선이 이루어 졌다. 그러나 리튬이차전지는 기본적으로 전기에너지를 고밀도의 화학에너지 형태로 저장하는 장치이기 때문에, 리튬이차전지가 커지고, 에너지 저장량이 높아질수록 안정성에 대한 문제는 더 심각해 진다. 따라서, 위와 같은 큰 전지로의 패러다임의 변화는 시장의 리튬이차전지 안정성 요구를 더욱 증폭시킨다. 더불어 최근 리튬이차전지 폭발 및 발화와 관련한 다양한 사고들이 발생하고, 이차전지의 위험성이 대중들에게 널리 인식 됨에 따라, 최근 거대한 장치 산업의 에너지원으로서 리튬이차전지를 사용하는데 있어서 전지의 안정성 문제는 가장 먼저 선결되어야 할 문제 중의 하나로써 주목 받고 있다.

리튬이차전지를 구성하는 주요 4대 요소인, 양극, 음극, 전해질 및 분리막 중에서 특별하게 카보네이트(carbonate) 계열의 전해질은 높은 전기화학적 안정성에도 불구하고, 높은 휘발성과 쉬운 발화성으로 인하여, 높은 온도에 노출 및 내부 단락 등 갑작스런 사고 시 폭발 및 발화로 이어지는 시작점 역할을 할 것이라 보고되고 있다.¹⁻³⁾ 따라서 이러한 불안정한 전해질 문제를 해결하기 위하여, 많은 과학자들은 수계, 불소계, 인계 전해질 등 다양한 안정한 전해질 연구를 꾸준히 진행 중이다.⁴⁻⁷⁾ 이들 후보군 중 상온 이온성 액체는 특수한 물리적 성질로 인하여 안정성을 해결할 전해질 후보로서 많은 주목을 받고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 상온

이온성 액체는 이온들로만 구성 되어 강한 이온성 결합을 하면서도 상온에서 액체의 특성을 갖는 특이한 물질이며, 여타 이온성 물질들처럼 고진공하에서도 증발하지 않으며, 동시에 낮은 증기압으로 인하여 비발화성의 특성을 갖는다. 이러한 상온 이온성 액체의 고온에서도 안정한 물리적 특성으로 인하여 많은 과학자들이 리튬이차전지의 전해질로서 가능성을 활발하게 연구 중이다.¹¹⁻¹⁵⁾

이들 이온성 액체는 다양한 종류의 양이온과 음이온 조합을 통하여 물리적, 화학적 성질 제어가 가능하다. 이들 중 상대적으로 점도가 낮은 imidazolium은 전해질로 적용 시에 높은 전도도를 갖게 하는 반면, 상대적으로 리튬이차전지에 사용되기에 낮은 전기화학적 안정성으로 인하여, 전해질 부반응 및 비가역적 co-intercalation 등 다양한 문제점들이 지적되어 왔다.^{14,16)} 이에 imidazolium처럼 5각 링 구조를 갖지만, 구조 내에 acidic 수소를 갖지 않는 pyrrolidinium (Pyr)이 제안되었고, 크기가 큰 음이온과 결합하였을 때, 높은 전도도와 넓은 액체 온도 범위가 보고 되었다.^{10,17-19)}

이들 Pyr은 imidazolium 계열의 상온 이온성 액체에 비해서는 다소 전자 분산도가 떨어져, BF₄나 PF₆와 같은 compact한 음이온보다는 bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI, N(SO₂CF₃)₂), bis(perfluorothanesulfonyl)imide (BETI, N(SO₂C₂F₅)₂), bis(fluorosulfonyl)imide (FSI, N(SO₂F)₂)와 같은 분자 크기가 큰 음이온과 결합하여 상온에서 액체의 특성을 갖는다.¹⁰⁾ 이러한 다양한 큰 음이온 들 중에서 FSI가 흑연 음극 표면에서 우수한 전기화학적 특성으로 인하여 많은 주목을 받아 왔으나, 높은 합성 가격 및 심각한 부식 문제 등 해결하여야 할 부분들이 남아 있다. 이에 많은 과학자들은 이온성 액체의 음이온을 TFSI를 선택하여 사용하고 있다.

기존의 이러한 이온성 액체가 배터리의 전해질로써 다양하게 적용되어 왔지만, 같은 전해질에서도 전지 성능 결과 값이 다양하고, 연구의 일관성을 파악하는데 어려움을 겪고 있다. 이온성 액체는 합성 과정이 다소 용이하나, 정제 과정에서 발생할 수 있는 다양한 불순물들이 존재할 수 있다. 기존의 카보네이트 계열의 전해질에서도 수십 ppm의 수분이 배터리 성능을 좌우함에도 불구하고, 이온성 액체 내부에 존재할 수 있는 불순물의 전지 성능에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 활발히 이루어 지지 않았다.

이에 본 논문에서는 propylmethylpyrrolidinium TFSI (PMPyr-TFSI) 이온성 액체의 합성 과정에서 발생할 수 있는 불순물을 수분과 브롬 이온으로 설정하여, 이들의 양을 변수로 하여, 고전압 양극 물질인 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄를 반쪽 전지를 PMPyr-TFSI 전해질을

사용하여, 초기 전압 곡선에서 미치는 영향 및 각 불순물들이 배터리 전해질로서 전기화학적 성능에 미치는 영향성을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1 이온성 액체 합성

PMPyr-TFSI 이온성 액체를 일전에 발표된 논문의 합성 방법을 약간 수정하여 만들어 졌다.¹⁰⁾ Aldrich에서 구매한 1-methyl-pyrrolidine (100.0 mmol)을 acetonitrile (Aldrich, 70 mL)에 녹인 후, 약간 과량의 propylbromide (Aldrich, 110.0 mmol)을 온도 상승을 방지하기 위하여, 0 °C에서 dropwise로 섞어 30 °C 에서 24시간동안 충분히 교반하였다. 이렇게 propyl기가 치환이 되게 하여 얻어진 1-methyl-1-propylpyrrolidinium bromide를 채취 하기 위하여, acetonitrile 용액을 감압하여 제거하고, 고체 형태의 산물을 얻었다. 이들을 몇 번의 실험을 거친 뒤, 100 mmol을 채취하여 다시 70 mL의 de-ionized water에 녹인 뒤 Li-TFSI 염 (3M, battery grade)을 투입하여, 80 °C에서 24시간 동안 다시 교반하였다. 얻어진 propylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PMPyr-TFSI) 는 물층과 분리되고, 이를 dichloromethane (DCM, CH₂Cl₂)를 이용하여 녹여 정제한다. 얻어진 DCM 용액은 다시 물로 충분히 씻어 낸 뒤, 중성의 알루미늄에 투과하여, 비슷한 과정을 세 번 반복 정제를 통하여 최대한 불순물을 제거한다. 이렇게 얻어진 PMPyr-TFSI는 사용하기 전에 진공 하에 80 또는 120 °C에서 overnight 하여 내부의 수분을 제거하였다. 각 과정 중에 얻어진 상온 이온성 액체 최종 산물 및 중간 산물들은 모두 ¹H, ¹³C NMR (JEOL JNM LA-300)로 확인하였다.¹⁰⁾

수분양을 측정하기 위하여, Karl-Fischer Coulometer (Metrohm, model 831)을 이용하였고, PMPyr-TFSI 이온성 액체 내의 수분양 제어를 위하여, 120 °C로 유지된 진공 오븐에서 수분이 제거된 이온성 액체를 50 mL 바이알에 담아 뚜껑을 연체로 공기 중에 24시간 노출하여 수분을 제어하였다.

또한 전해질 내부의 Br 양을 측정하기 위하여 ion chromatography (Metrohm, ICS-3000)를 이용하여, IonPac AS19 Column, IonPac AG19 Column을 이용하고, 20 mM KOH 용액을 희석 용액으로 사용하였다.

위의 과정으로 얻어진 PMPyr-TFSI 용매들은 Ar 분위기의 글로브 박스 내로 옮겨 졌으며, 1 M의 Li-TFSI를 녹여 배터리용 전해질로 사용되었다. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 전극은 일반적인 citric acid supported sol-gel process를 이용하여, 900 °C 공기 분위기에서 열처리를 통하여

얻어진 샘플을 이용하였다.¹¹⁾ LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 활물질: super-P 도전재: PVdF 결합제의 비율을 8:1:1로 하여 N-methylpyrrolidinone (NMP, Aldrich)의 용매를 투입하여 유발을 이용, 손으로 잘 교반하여 슬러리 형태를 얻었다. 이들을 다시 20 μm 두께의 Al foil에 코팅한 뒤 120 °C convection oven에서 NMP를 말린 뒤, roll-press로 압착하여 전극의 결합력 및 전도도를 향상하였다. 얻어진 composite 형태의 전극은 다시 1.1 cm 직경으로 펀칭 하여 전극으로 사용되었고, 이들은 배터리 조립 전에 120 °C 진공오븐에서 12 시간 이상 건조하여 수분을 제거하였다.

2032 형태 코인셀은 얻어진 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 전극과 1.5 cm 직경으로 펀칭된 리튬 호일을 glass filter 분리막 (Advantec, GA-55, 0.21 mm 두께, 0.6 μm 입경 크기)을 사이에 두고 쌓아 만들어 졌다. 각 전해질은 준비된 이온성 액체를 이용하였다. 정전류 충방전은 0.1 C (14 mA g⁻¹) 조건에서 3.5-4.9 V vs. Li/Li⁺ 사이에서 워나텍 싸이클러 (WBC 3000)를 이용하여 진행하였다.

3. 결과 및 토의

80 또는 120 °C에서 진공 건조된 PMPyr-TFSI의 경우 Karl-Fischer Coulometer 을 통해 측정된 수분 양이 각각 77와 12 ppm으로 얻어졌다. 또한, 120 °C에서 진공 건조한 상온 이온성 액체의 경우 눈에 띄는 색변화가 관측되지 않았으며, 관련 전기화학 부반응도 관측되지 않음을 이전 논문에서 보고하였다.¹⁰⁾ 이온성 액체가 400 °C까지 열 안정성을 확보하고 있으나, 고온에 지속적으로 노출 되는 것은 전해질의 열적 퇴화를 가속화 시킬 수 있어 선호되는 환경은 아니다. 이를 위하여, 진공 하에서 온도를 낮게 하는 것이 전해질의 열적 부반응을 최소화하는데 도움이 되지만, 80 도에서 진공 건조 시 PMPyr-TFSI 내의 수분 양이 77 ppm 으로 다소 높게 얻어졌다. 건조 온도를 물의 끓는 점 이상인 100 °C 이상으로 유지하여야 PMPyr-TFSI 내 수분량을 20 ppm 미만으로 제어할 수 있다. 이렇게 12 ppm의 수분을 가지는 PMPyr-TFSI를 하루 동안 공기 중에 노출 시킨 뒤 수분 양을 추적해 보면, TFSI가 hydrophobic 한 성질을 가짐에도 불구하고, 수분 양이 1080 ppm으로 높아짐을 확인하였다.

PMPyr-TFSI 전해질 내의 수분으로 인한 전지의 부정적 영향 성을 확인하기 위하여, 얻어진 3가지 PMPyr-TFSI 용매 (수분 양을 12, 77, 1080 ppm)를 사용하여 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 의 양극의 전기화학적 거동을 코인 반쪽 전지를 사용 하여 평가하였다. 그림 1a

에서 보여지는 세 가지 전해질을 포함한 반쪽 전지의 전압 계형은 충전 도중 크게 4.0, 4.7, 4.8 V 세 가지의 평탄 면으로 구성된다. 4.0 V 에서의 평탄면은 Mn의 산화수가 3+에서 4+로 변하는 과정, 4.7과 4.8 V 의 두 평탄면들은 각각 Ni이 2+에서 3+와 4+로 변화하는 과정에 기인하는 것으로 알려져 있다. 이를 통해 본 연구에 사용된 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 가 초기에 약간의 Mn 3+의 불순물을 포함하고 있으나, 4.7 V 이상의 고전압에서 130 mAh g^{-1} 이상의 용량이 발현되는 특성을 근거로, 활물질이 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 로 잘 만들어 졌을 증명한다. 77 ppm의 수분을 함유하고 있는 두 가지 PMPyr-TFSI 전해질을 사용한 전지의 경우 초기 충전 voltage curve는 큰 차이가 없었다 (충전 용량: 155.3 mAh g^{-1}). 그러나, 1080 ppm의 수분을 갖는 전해질의 경우 이들에 비하여, 충전 용량이 늘어나 있는 모습을 확인할 수 있다 (충전 용량: 175.9 mAh g^{-1}). 이러한 이론 용량 이상의 높은 충전량은 4.0 V 이상에서부터 발현되고, 이는 4.6 V 이상의 고전압에 갈수록 이러한 이상 충전 거동 (abnormal capacity)이 더 늘어나게 된다. 이러한 계형은 Fig. 1(b)에서의 dQ/dV 곡선에서 더 명확하게 나타난다. 한가지 추가 특이점은 수분양이 1061 ppm인 PMPyr-TFSI 전해질을 사용한 경우, 전극의 분극 현상이 기존의 전해액보다 다소 해소되어, 관련 충전 평탄면 전압의 분극이 낮아진다. 이는 높아진 수분양으로 인

하여 전해질의 전도도가 향상됨으로 인하여 분극 거동이 어느 정도 해소된 것으로 보인다.

충전 이후 방전 전압 계형에서는 수분양이 12 ppm을 가지는 전해질의 경우, 셀의 방전 용량이 135.6 mAh g^{-1} 으로 얻어져 초기 쿨롱 효율이 87.2%로 사용한 전해액 샘플 간에 가장 높게 얻어졌다. 반면, 같은 충전 곡선을 보였던, 77 ppm PMPyr-TFSI 전해액의 경우, 방전 용량이 다소 낮아지고 (133.7 mAh g^{-1}), 동시에 쿨롱 효율이 86.2%로 감소함을 확인할 수 있다. 이를 통해, 충전 시에 전해액 내 100 ppm 미만의 낮은 수분 불순물도 산화 부반응을 불러 일으키는 추론해 볼 수 있다. 얻어진 77 ppm 이 낮은 수분양이기는 하지만, 이에 의한 부반응으로 방전 용량이 낮아 짐을 확인하였다. 동시에 전압의 분극 현상은 100 ppm 미만에서는 수분 양이 증가할수록 심각해졌다 (Fig. 1(b)). 이를 통해, 수분에 의한 전기 화학적 부반응으로 인하여, 전해질의 점도 증가 또는 전극 물질의 표면 퇴화를 통한 전지 내부 저항 증가가 수반 되었음을 알 수 있다. 한편, 1061 ppm의 경우 가장 높은 충전 용량을 보임에도 불구하고, 방전 용량은 126.0 mAh g^{-1} 로 세가지 샘플 중에 가장 작고, 효율 또한 71.6%로 심각할 수준으로 낮아졌다. 이는 77 ppm의 경우와 마찬가지로 충전 시에 수분에 의한 부반응이 많이 포함되어 있었음을 의미하며, 이를

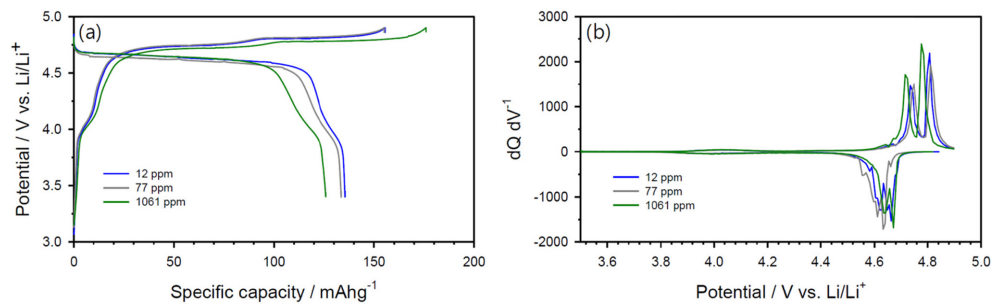


Fig. 1. (a) Voltage curves obtained from the 2032 type half cell of Li/ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with 1.0 M LiTFSI/PMPyr-TFSI containing different amounts of water (12, 77 and 1061 ppm) and b) derived dQ/dV plot.

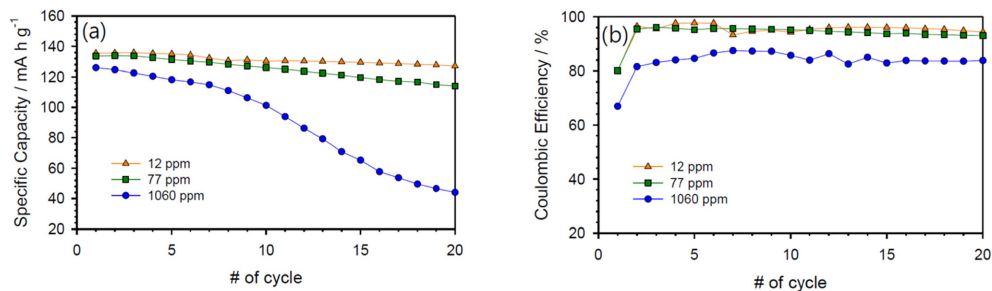


Fig. 2. (a) Cycleability and (b) Coulombic efficiencies from the used cell in Fig. 1.

통하여, 수분이 많은 전해질의 경우는 충전시 산화 부반응의 존재한다는 것을 다시 확인할 수 있다.

이들의 수명을 파악하기 위하여, 같은 전류, 전압 조건에서 충방전이 진행되었고, 이들의 수명 역시 전해질 내의 수분 양이 증가할수록 나빠짐을 확인할 수 있다. (Fig. 2(a)) 이러한 전해질 내의 수분함량은 초기 사이클에서의 쿨롱 효율뿐만이 아니라, 첫번째 사이클에서의 저항 증가와 마찬가지로 추가 사이클 동안 저항 증가에 기여하여 수명 감소에 원인이 될 수 있음을 확인하였다. 동시에 수분 함량이 높을수록 지속적으로 쿨롱 효율이 나빠짐을 확인하였다 (Fig. 2(b)). 이는 수분에 의한 부반응이 전지 내에서 수명 내내 지속적으로 일어남을 의미한다. 동시에 수분 부반응으로 인하여 형성된 전극 표면의 부동태 피막으로 인하여 저항 증가가 꾸준히 일어남을 알 수 있다. 이는 수분의 전기화학 분해로 인해 형성된 산이 전극 물질의 전이금속을 용출하여 표면 퇴화를 가속화 하는 것으로 사료된다.

이온성 액체를 합성하는 과정 중에 수분 양 이외에도 중간 산물인 브롬계 화합물이 잔류할 수 있다. 합성된 상온 이온성 액체를 지속적으로 정제하였음에도 불구하고, 정제 후 남아 있는 Br^- 이온의 양을 ion chromatography 로 측정된 결과 17.1 ppm 수준으로 남아 있는 것을 확인하였다. 할로겐 불순물의 효과를

극대화 하기 위하여, 이와 같이 잘 정제된 PMPyr-TFSI 용액에 추가적으로 240 mM (> 17000 ppm)의 PMPyr-Br 을 넣어 주었다. 전해액 내 수분 불순물의 양은 12 ppm으로 제어되었다. Fig. 3(a)는 완전히 정제된 이온성 액체와 240 mM의 PMPyr-Br이 추가된 전해질을 용매로 이용하여 얻은 반쪽 전지의 전압 계형을 나타낸다. 수분 불순물을 많이 포함하고 있는 전해액과는 달리, Br^- 이온이 많이 포함된 전해질의 경우 전압 계형이 확연하게 달라졌다. 먼저 4.0 V ~ 4.6 근방에서의 de-lithiation 과정과 동시에 추가적인 산화반응 (브롬의 산화반응으로 추정되는)이 존재하여 4.6 V 미만에서 neat PMPyr-TFSI는 17.7 mAh g^{-1} 의 용량을 보임에 반면, 240 mM Br^- 이 포함된 전해질의 경우 42.8 mAh g^{-1} 의 용량을 보였다. 이러한 추가적인 용량은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 작동 전압이 4.6 V 이상임을 고려해 볼 때, 탈 리튬 반응으로 고려되지는 않으며, Br^- 에 의한 부반응으로 생각된다. 이러한 Br^- 불순물에 의한 전기화학 부반응은 Br^- 의 높은 활성도에 따른 전기화학적 특성일 수도 있지만, 수분에 비해 상대적으로 높은 Br^- 불순물의 농도에 기인한 것일 수도 있다. 이러한 Br^- 이온에 의한 부반응으로 인하여, dQ/dV^{-1} 그래프에서도 4.3 V에서 추가적인 peak이 나타난다 (Fig. 3(b)). $\text{Br}_2(\text{aq}) + 2e \leftrightarrow 2\text{Br}^-$ 의 평형 전압이 4.13 V vs. Li/Li^+ 임을 고려하면, 본 반응은 Br^- 이

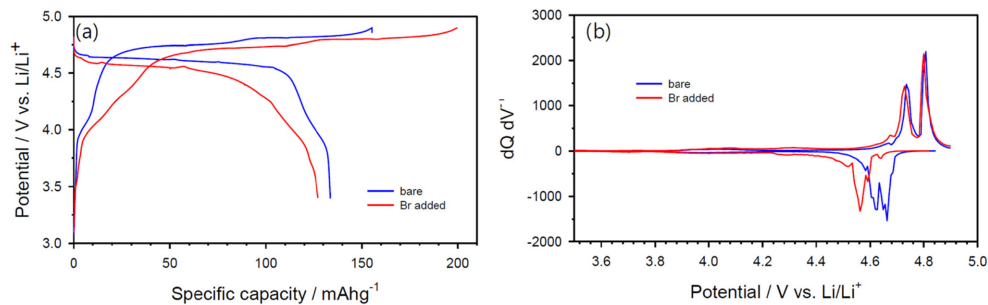


Fig. 3. (a) Voltage curves obtained from the 2032 type half cell of $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with 1.0 M LiTFSI/PMPyr-TFSI containing different amounts of Br^- ion and (b) derived dQ/dV^{-1} plot.

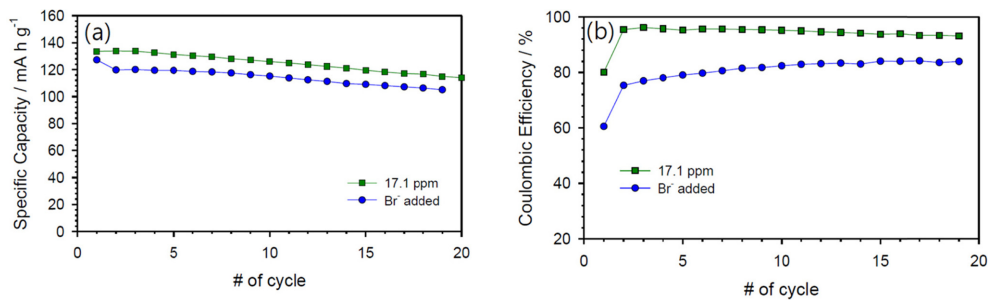


Fig. 4. (a) Cycleability and (b) Coulombic efficiencies from the used cells in Fig. 3.

온에 의한 부반응으로 추정된다. 초기 충전 용량은 기준 전해질을 사용한 경우 155.3 mAh g^{-1} , Br-을 포함한 전해질의 경우 199.8 mAh g^{-1} 으로 큰 차이를 보인다. 그러나, 충전 중 4.6 V 이하에서 Br-이온이 적고, 많은 두 샘플은 각각 $17.7, 42.3 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량을 보이고, 이는 약 24.6 mAh g^{-1} 가 차이난다. 충전 말단에서 더 크게 용량 차이가 벌어진 것으로 보아, 탈리튬 과정 중에서도 Br-의 부반응에 의한 전하 소모는 지속적으로 일어나는 것으로 보인다.

이러한 Br 불순물은 차후 방전에서도 영향을 미쳐, polarization을 심각하게 하여, 방전 용량을 감소하여, 초기 쿨롱 효율 감소를 더 가속화 한다. 브롬 불순물을 많이 포함하고 있는 전해질의 경우 dQ/dV 상에서 방전과 관련된 peak이 $4.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 까지 떨어졌던 것으로 보아, 할로겐에 의한 분극 현상은 수분에 의한 것보다 훨씬 더 심각함을 알 수 있다 (Fig. 1(b) and Fig. 3(b)). 이러한 낮은 방전량은 충전도중 Br 이온에 의한 부반응으로 인한 저항 증가 또는 Br 불순물에 의한 self-discharge 현상 둘 중 하나의 원인에 기인한 것으로 생각된다.

이러한 낮은 쿨롱 효율과 수분보다 훨씬 높은 고농도의 브롬 불순물이 존재함에도 불구하고, 수명 특성에서는 저항 증가로 인한 수명 감소가 수분에서만큼 큰 영향을 미치지 않은 점도 특이한 점이다. 그렇지만, 지속적으로 낮은 쿨롱 효율은 수명 내내 관측되었다. 수분에서와 마찬가지로 낮은 효율 및 분극 현상으로 인하여 브롬계 불순물은 전기화학 성능에 부정적 영향을 보임을 알 수 있다.

3. 결 론

PMPyr-TFSI를 합성하고 이에 대한 수분 및 브롬계 불순물 제어를 통하여 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 고전압 양극 물질에 미칠 수 있는 영향성 및 전기화학적 특성에 대해서 평가하였다. 수분 양은 낮은 쿨롱 효율 및 급격한 수명 감소를 일으켰으나, Br 이온의 경우 낮은 쿨롱 효율은 비슷한 현상을 보여주었지만, 상대적으로 수명 감소 효과는 확연하게 일어나지 않았다. 또한 할로겐 불순물은 4.6 V 미만에서의 전압 계형의 모양에 영향을 주어 전해질 불순물에 대한 영향 성을 전압 계형 및 수명 특성을 통해 확인할 수 있는 근거가 될 것으로 생각된다.

Acknowledgement

이 논문은 인천대학교 2013년도 자체연구비(신임교수 연구과제 1과제) 지원에 의하여 연구되었음

References

1. Y. Baba, S. Okada, and J. Yamaki, 'Thermal stability of LiCoO_2 cathode for lithium ion battery' *Solid State Ionics*, **148**, 311 (2002).
2. M. Egashira, M. Tanaka-Nakagawa, I. Watanabe, S. Okada, and J. Yamaki, 'Charge-discharge and high temperature reaction of LiCoO_2 in ionic liquid electrolytes based on cyano-substituted quaternary ammonium cation' *J. Power Sources*, **160**, 1387 (2006).
3. S. Li, X. Ai, J. Feng, Y. Cao, and H. Yang, 'Diphenylamine: A safety electrolyte additive for reversible overcharge protection of 3.6V-class lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **184**, 553 (2008).
4. N. Alias, and A. A. Mohamad, 'Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review' *J. Power Sources*, **274**, 237 (2015).
5. K. Xu, 'Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries' *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
6. J. Zhang, J. Wang, J. Yang, and Y. Nuli, 'Artificial Interface Deriving from Sacrificial Tris(trimethylsilyl) phosphate Additive for Lithium Rich Cathode Materials' *Electrochim. Acta*, **117**, 99 (2014).
7. P. Barpanda, S.-I. Nishimura, and A. Yamada, 'High-Voltage Pyrophosphate Cathodes' *Adv. Energy Mater.*, **2**, 841 (2012).
8. E. Cha, J. Mun, E. R. Cho, T. Yim, Y. G. Kim, S. M. Oh, S. A. Lim, and J. W. Lim, 'The corrosion study of Al current collector in phosphonium ionic liquid as solvent for lithium ion battery' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **14**, 152 (2011).
9. J. Mun, T. Yim, J. H. Park, J. H. Ryu, S. Y. Lee, Y. G. Kim, and S. M. Oh, 'Allylic ionic liquid electrolyte-assisted electrochemical surface passivation of LiCoO_2 for advanced, safe lithium-ion batteries' *Sci. Rep.*, **4**, 5802 (2014).
10. T. Yim, H. Y. Lee, H. J. Kim, J. Mun, S. Kim, S. M. Oh, and Y. G. Kim, 'Synthesis and Properties of Pyrrolidinium and Piperidinium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide Ionic Liquids with Allyl Substituents' *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 1567 (2007).
11. J. Mun, T. Yim, K. Park, J. H. Ryu, Y. G. Kim, and S. M. Oh, 'Surface film formation on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode in an ionic liquid solvent at elevated temperature' *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A453 (2011).
12. J. Mun, Y. S. Jung, T. Yim, H. Y. Lee, H.-J. Kim, Y. G. Kim, and S. M. Oh, 'Electrochemical stability of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based ionic liquids at elevated temperature as a solvent for a titanium oxide bronze electrode' *J. Power Sources*, **194**, 1068 (2009).
13. E. Cho, J. Mun, O. B. Chae, O. M. Kwon, H.-T. Kim, J. H. Ryu, Y. G. Kim, and S. M. Oh, 'Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis(fluorosulfonyl) imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries' *Electrochem. Commun.*, **22**, 1 (2012).

14. E. Markevich, V. Baranchugov, G. Salitra, D. Aurbach, and M. A. Schmidt, 'Behavior of Graphite Electrodes in Solutions Based on Ionic Liquids in In Situ Raman Studies' *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A132 (2008).
15. X. W. Gao, C. Q. Feng, S. L. Chou, J. Z. Wang, J. Z. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and H. K. Liu, 'LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode using room temperature ionic liquid as electrolyte' *Electrochim. Acta* **101**, 151 (2013).
16. S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, N. Terada, P. Charest, A. Guerfi, and K. Zaghib, 'Compatibility of N-Methyl-N-propylpyrrolidinium Cation Room-Temperature Ionic Liquid Electrolytes and Graphite Electrodes' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16708 (2008).
17. G. H. Min, T. Yim, Y. L. Hyun, H. J. Kim, J. Mun, S. Kim, S. M. Oh, and G. K. Young, 'Synthesis and physicochemical properties of ionic liquids: 1-Alkenyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborates' *Bull. Korean Chem. Soc.*, **28**, 1562 (2007).
18. J. Mun, S. Kim, T. Yim, J. H. Ryu, Y. G. Kim, and S. M. Oh, 'Comparative Study on Surface Films from Ionic Liquids Containing Saturated and Unsaturated Substituent for LiCoO₂' *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A136 (2010).
19. T. Yim, C. Y. Choi, J. Mun, S. Oh, and Y. G. Kim, 'Synthesis and Properties of Acyclic Ammonium-based Ionic Liquids with Allyl Substituents as Electrolytes' *Molecules*, **14**, 1840 (2009).