Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 12, No. 3, 2009, 203-218

총 설

리튬 이온전지의 안전성을 구현하기 위한 난연성 전해액의 설계

최남순* · 김성수 · 나루카와 사토시 · 신순철 · 차은희†,*

삼성SDI 중앙연구소, †호서대학교

(2009년 7월 1일 접수: 2009년 7월 9일 채택)

Design of Non-Flammable Electrolytes for Highly Safe Lithium-Ion Battery

Nam-Soon Choi*, Sung-Soo Kim, Satoshi Narukawa, Soon-Cheol Shin, and Eun Hee Cha†,*

Corporate R&D Center, Samsung SDI Co. Ltd., 428-5, Gonse-dong, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 446-577, Republic of Korea

†*College of liberal arts&Science, Hoseo University, Asan-si, Chooncheongnam-do 336-795, Republic of Korea*

(Recevied July 1, 2009 : Accepted July 9, 2009)

초 록

전기자동차, 하이브리드 및 플러그 인 전기자동차 등과 같은 대용량 전력공급을 요하는 영역으로의 리튬 이온전지의 응용을 위해서는 우수한 전지 신뢰성 및 안전성이 요구되어진다. 이러한 요구에 부응하기 위해서는 전지 구성 성분들은 대전류가 흐르는 조건 하에서 불가피하게 발생되는 열에 대한 저항성이 있어야 한다. 그러나 리튬 염을 해리하는 기능을 갖는 카보네이트계 유기 용매는 휘발성이 높고, 가연성 물질이기 때문에 오용 조건에서 전지의 발화, 폭발 등과 같은 열폭주 현상을 억제하지 못하고 연료로 작용하기 때문에 전지의 안전성에 문제를 일으킬 수 있다. 최근 전지의 안전성을 향상시키기 수단으로 난연성 소재에 대한 관심도가 크게 증가하고 있다. 본 총설에서는 난연성 전해액을 설계하기 위한 최근 연구내용을 소개하고자 한다. 액체 전해액의 난연화는 유기용매 일부를 난연성 소재로 대체하는 것에 의해 이루어질 수 있으며 난연제, 불소화 유기용매 및 이온성 액체를 사용하는 접근방법을 통해 전지의 고안전성을 실현할 수 있을 것이다.

Abstract : The development of lithium-ion battery (LIB) technologies and their application in the field of large-scale power sources, such as electric vehicles (EVs), hybrid EVs, and plug-in EVs require enhanced reliability and superior safety. The main components of LIBs should withstand to the inevitable heating of batteries during high current flow. Carbonate solvents that contribute to the dissociation of lithium salts are volatile and potentially combustible and can lead to the thermal runaway of batteries at any abuse conditions. Recently, an interest in non-flammable materials is greatly growing as a means for improving battery safety. In this review paper, novel approaches are described for designing highly safe electrolytes in detail. Non-flammability of liquid electrolytes and battery safety can be achieved by replacing flammable organic solvents with thermally resistive materials such as flame-retardants, fluorinated organic solvents, and ionic liquids.

Keywords : Lithium-ion battery, Non-flammable electrolyte, Flame-retardant, Fluorinated organic solvent, Ionic liquid

*E-mail: ns75.choi@samsung.com, chaeunhee@hoseo.edu

1. 서 론

음극에 탄소, 양극에 전이금속 산화물, 전해질에 유기 액체전해액을 사용하는 "리튬 이온전지"가 1991년 시장에 등장한 이래, 고에너지 밀도라는 특징 때문에 휴대용 전자기기의 주요 전원으로 사용되어왔다. 또한 시장의 다양화와 함께 전지의 박형화, 대면적화, 안전성 향상의 관점에서 폴리머 전해질을 사용하는 리튬 이온전지도 실용화되었다. 최근에 전기자동차 (electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차 (hybrid electric vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기자동차 (plug-in hybrid electric vehicle, PHEV)와 같이 대용량 전원공급을 요구하는 분야에서는 전지의 안전성 (safety)이 더욱 더 중요한 요소로 부각되고 있다. 그러므로 리튬 이온전지의 주요 구성 성분들은 높은 전류흐름 동안에 발생되는 전지내부의 온도상승에 대한 열저항성이 있어야 한다.[1] 물론 전지가 정상 구동 온도 범위이상으로 올라가면 폴리 올레핀계 분리막이 용융되어 미세기공을 폐쇄하여 양극 및 음극사이의 이온과 전자이동을 차폐하여 전지의 열폭주 현상을 억제할 수 있어 안심하고 사용하고 있지만 만족스럽지가 않다. 예를 들면 날카로운 핀 (pin)에 의해 전지가 관통 (penetration)될 경우, 충전상태의 음극과 양극이 물리적으로 맞닿아 관통된 주변으로 단시간에 대전류가 흐르게 되어 셀 (cell) 온도가 빠른 속도로 상승하게 된다. 이러한 셀 온도 상승시 분리막이 고유 용융 온도에서 녹더라도 수 mm의 큰 기공을 막을 수는 없다. 이것이 기존의 폴리 올레핀 분리막만으로는 리튬 이온전지의 안전성을 확보할 수 없는 이유이다.

리튬 이온전지는 일반 1차 전지와는 달리 안전성 확보를 위한 보호회로·보호소자를 세트로 한 전지 팩이라는 형태로 상품화되었다. 정상적인 사용범위에서는 안전성에 문제가 없으나, 비정상적인 구동에 의해 전지가 발화·파열될 가능성이 있다. 예를 들어 2000년에는 전해액의 누액이 원인이 되어 비디오 카메라 혹은 노트북 PC용 전지 팩이 발열할 가능성이 있으므로 리콜이 이루어졌고 2006년에 일본 오사카의 한 회의장에서 미국의 컴퓨터 제조업체인 델 컴퓨터에 탑재된 소니사의 리튬 이온전지가 발화한 사건이 있었다. 이러한 일련의 사건들로 인하여 그 동안 리튬 이온전지의 개발 방향이 고성능화 중심으로 이루어지면서 등한시되었던 안전성 향상에 대한 중요도가 매우 높아졌다. 전지 내에 저장된 에너지가 비정상적인 변환에 의해 온도가 상승하게 되면 다양한 형태의 화학반응이 일어나고 이에 따라 발열, 발화, 및 폭발이 발생되어 전지의 안전성에 문제를 야기시키기 된다. 전지 내에서의 방열속도와 발열속도 간의 상관관계는 equation (1)과 같이 표현된다. 발열속도가 방열속도보다 큰 경우에는 전지 내부에 에너지가 축적되고 시간이 경과함에 따라 전지의 온도가 상승하여 비정상적인 상태인 열폭주 현상에 도달하게 된다.

$$dT/dt = (We + W_i)/C_b - W_d/C_b$$
$$= (W_e + W_i)/C_b - k(T - T_0) \quad (1)$$

여기에서 We는 외부로부터 들어오는 열량의 속도 (J/sec)이고, W_i는 전지내부에서의 자기 발열속도 이며, W_d는 외부로 방출하는 열량의 속도 (방열) 이다. 그리고 C_b 는 전지 1개의 열용량 (J/sec · T) 이고, T는 전지의 온도, T_0는 외부의 온도, K는 방열상수 (sec^{-1})를 말한다.

전지 내부 온도를 상승시키는 발열반응을 온도 영역별로 살펴보면 다음과 같다. 각 단계가 중첩적으로 일어나기 때문에 정확한 온도범위는 알 수 없으나 Fig. 1에서 보여주는 각 온도영역에서의 열분해 반응을 다음과 같이 정리해 볼 수 있겠다.[2]

① 음극표면에 형성된 피막 (SEI layer)성분과 액체 전해질간의 발열분해반응:

Li_2CO_3 in SEI + HF formed via $LiPF_6$ decomposition $\rightarrow$ LiF + H_2CO_3 or $ROCO_2Li$ in SEI $\rightarrow$ R· + H·

② 액체 전해액의 발열 분해반응:

Evaporated organic solvents + Li in graphite $\rightarrow$ $ROCO_2Li$ or Li_2CO_3, evaporated organic solvents + PF_5 formed via $LiPF_6$ decomposition $\rightarrow$ OPO_3-R

③ 리튬이 탈삽입된 상태의 양극 활물질과 전해액간의 발열 분해반응

④ 리튬이 삽입된 상태의 음극 활물질과 전해액간의 발열 분해반응

⑤ 양극 및 음극에 존재하는 바인더와 각 온도 영역에서 생성된 불안정한 유기 부산물 (by-product)들의 발열 분해반응:

$-CH_2-CF_2^- \rightarrow CH=CF + HF$, HF + Li in graphite $\rightarrow$ LiF + $1/2H_2$

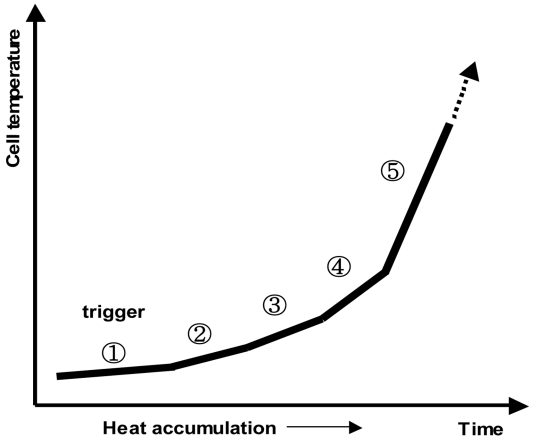


Fig. 1. Cell temperature variation at abuse condition.

리튬 이온전지의 안전성을 확보하기 위해서는 전극, 분리막 및 전해질 소재 측면에서의 안전성 향상을 위한 연구개발이 다각도로 심도있게 이루어져야 한다. 본 고에서는 전해질의 소재 설계를 통한 리튬 이온전지의 안전성을 확보하는 기술에 대해 초점을 두고자 한다.

유기전해액은 리튬염과 고유전성 유기용매인 환형 카보네이트 (ethylene carbonat, propylene carbonate)와 저점도 용매인 쇄상형 카보네이트 (diethyl carbonate, ethylmethyl carbonate, dimethyl carbonate)를 조합한 혼합용매으로 구성된다. 이들 유기용매의 기본 물성값을 Table 1과 3에 나타내었다. 상용화된 리튬 이온전지의 유기 전해액에 사용되는 유기용매의 대부분은 휘발성이 크고 가연성이기 때문에 전지의 폭발, 발화 등의 열폭주 (thermal runaway) 현상에 치명적인 문제를 불러일으킬 수 있다. 즉, 유기 전해액은 전지의 연소반응의 연료 (fuel)로 작용하여 연소반응이 자발적으로 진행되고 연소열이 셀 내부에 축적되어 온도가 계속적으로 상승하여 연쇄적인 열분해 반응을 유도하게 된다. 이러한 안전성의 문제를 극복하기 위하여 유기용매의 volatility, flammability, flash point (인화점) 및 연소열 등의 안전성 관련 항목이 리튬 이온전지의 전해액 설계에 있어서 중요하게 고려되고 있다.

본고에서는 리튬 이온전지의 안전성을 확보하기 위한 전해액의 난연화 기술에 대해 자세히 소개하고자 한다.

2. 전해액의 난연화

이온 전도체로써 충전과정동안 양극에서 음극으로, 방전과정동안 음극에서 양극으로 리튬 이온의 이동을 촉진하는 매체로서 작용하는 전해액을 난연화 (non-flammability)시키는 접근방법 은 1) 난연제, 2) 불소화 유기용매, 3) 이온성 액체 및 4) 고체 전해질과 같이 크게 4가지로 나누어 볼 수 있다. 본 고에서는 고체 전해질을 제외한 3가지 접근방법에 대해 자세히 기술하고자 한다.

2.1. 난연제 (Flame retardant)

연소 (combustion)의 연쇄반응 (chain reaction)을 일으키는 활성 수소 라디칼 (radical)을 scavenge 하는 자기소화성 (self-extinguishing) 물질인 인계 난연제 (phosphorous flame retardant)를 전해액에 공용매 (co-solvent)로 도입하여 전해액의 난연화를 구현할 수 있다. 대표적인 인계 난연제를 Table 2에 나타내었다. 자기소화성을 나타내는 난연제란 불꽃 연소반응을 정지시키는 물질로써 그들의 기능은 크게 5가지로 나뉘어 진다.

① Endothermic degradation

마그네슘 수산화물과 알루미늄 수산화물은 고온 에서 주위의 열을 흡수하면서 분해반응하기 때문에 타지 않은 물질들의 열분해 반응을 지연시켜준다.

② Dilution of fuel

칼슘 카보네이트와 talc ($H_2Mg_3(SiO_3)_4$)와 같이 연소될 수 있는 물질의 농도분율을 감소시켜 연소시 발생되는 열을 감소시키는 기능을 하는 비활성 첨가제들이 여기에 해당된다.

③ Thermal shielding

불에 탄 부분과 타지 않은 부분 사이에 thermal insulation barrier를 만들어 불꽃 연쇄반응을 정지시 키는 기능을 하는 물질이 이에 속한다.

④ Dilution of gas phase

어떤 물질의 열분해 반응에 의해 생성되는 CO_2와 H_2O는 가연성 기체 농도를 희석시켜 산소분압을 감소시키게 된다. 이로 인하여 연소반응 속도가 감소하게 된다.

⑤ Gas phase radical quenching

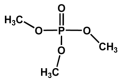
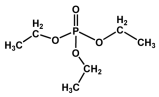
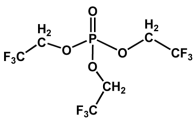
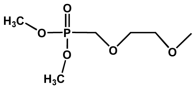
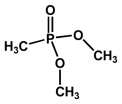
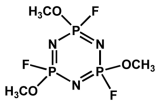
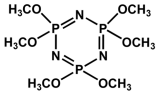
염소화 및 브롬화 화합물은 열분해 반응에 의해 HCl과 HBr을 방출하게 되고 이들은 유기화합물의 열분해 반응에 의해 생성된 활성 라디칼인 H · 와 OH · 반응하여 불활성 Cl · 과 Br · 7 라디칼이 생성 되어 연소반응이 더 이상 진행되지 못하도록 한다.

난연제로서의 인계 화합물은 유기물질로부터 산소 와 수소를 빼앗아 인산과 폴리메타인산 (poly-meta-phosphoric acid)을 생성한다. 생성된 인산과 폴리 인산은 에스테르화

Table 1. Physical properties of organic solvents [3)]

	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Flash point (°C)
Ethylene carbonate (EC)	40	248	160
Fluoro ethylene carbonate (FEC)	17.3	210	122
Propylene carbonate (PC)	−49	240	132
Trifluoropropylene carbonate (FPC)	−3	101	no
γ-butyrolactone (γ-BL)	−45	204	98
Dimethyl carbonate (DMC)	3	90	18
Ethyl methyl carbonate (EMC)	−55	109	19
Diethyl carbonate (DEC)	-43	126	31
Methyl nonafluorobutyl ether (MFE)	−135	60	no

Table 2. Physical properties of various flame-retardants

Flame retardant		Boiling point (°C)	Viscosity (cP at 25°C)	Flash point (°C)
Trimethyl phosphate (TMP)		197	2.47	107
Triethyl phosphate (TEP) [4]		215	1.6	116
Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate (TFEP)		178	1.25	
Dimethyl (2-methoxyethoxy) methylphosphonate (DMMEMP)[5]		280~283	4.85	
Dimethyl methylphosphonate (DMMP)		180	1.75	43
Fluorinated cyclotriphosphazene (FCPN)		170	3.2	
Hexamethoxycyclo-phosphazene (HMPN) [6]		>250		

(esterification) 및 탈수화 (condensation) 반응에 의해 char를 생성하고, 이 char (condensed phase)는 열과 산소를 차단하여 난연 효과를 발휘한다. 일반적으로 유기화합물에 외부 열에 노출될 경우, 열분해에 의해 수소와 산소 라디칼을 형성하고 이들 활성 라디칼들은 다음과 같은 반응을 유도하게 된다.

Combustion chain branching reactions

$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$

$H\cdot + O_2 \rightarrow HO\cdot + O\cdot$

$HO\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + H_2O$ or $O\cdot + H_2 \rightarrow HO\cdot + H\cdot$

여기에 인계 난연제를 도입하게 되면 인산의 분해에 의해 HPO_2. 와 PO· 등의 라디칼이 생성되 는데, 이들은 활성 라디칼인 OH·와 H·를¶ 안정화시키는 역할을 하여 combustion chain branching reactions을 정지시키게 된다. 그러므로 인계 난연제는 앞서 언급한 기능 중에서 thermal shieldin과 gas phase radical quenching 메커니즘에 해당된다.

Evaporation of flame-retardant

$[\text{P-based solvent}]_{liquid} \rightarrow [\text{P-based solvent}]_{gas}$

Cleavage of $[\text{P-based solvent}]_{gas}$

$[\text{P-based solvent}]_{gas} \rightarrow PO\cdot$

Chain reaction

$R\text{-}OP \rightarrow \text{Alkene} + HOP\cdot \rightarrow HO\text{-}P\text{-}OH \rightarrow PO\cdot + H_2O$

Termination

$PO\cdot + OH\cdot \rightarrow HPO_2\cdot + 2OH\cdot \rightarrow H_3PO_4$

TMP와 TEP가 전해액에 난연성을 부여하기 위한 난연제로 가장 많이 연구되었었다.[7-9] 그러나 이들은 0.01 V vs. Li/Li^+로 충전되는 흑연음극에 대해서 충분한 내환원성 (cathodic stability)을 가지지 못하기 때문에 전기화학적으로 쉽게 환원 분해하는 문제가 있다.[8,9] TEP에 비하여 TMP 난연제는 한 분자 내에 인 (phosphorous)의 함량이 높기 때문에 더 좋은 난연효과를 보이지만 음극 표면에서 심각한 환원분해를 일으킨다고 보고되었다.[8]

이것은 난연 효과와 전기화학적 내환원성 사이에 trade-off 관계 가 있음을 의미한다. Wang 그룹 은 유기용매 종류 에 따라 전해액에 난연성을 부여하기 위한 TMP의 필요 함량이 다르다고 보고하였다. EC-based electrolyte 에는 10 mol%의 TMP만으로도 난연화되는 반면에, EMC-based electrolyte를 난연화시키기 위해서는 60 mol%의 TMP가 필요하였다. boiling point (197°C)가 낮은 TMP 용매가 gas phase 난연제 로서의 역할을 할 수 있으며 mass spectroscopy에 의해 TMP가 수소 라디칼을 효과적으로 scavenge 한다는 것이 확인된 바 있다.[10] 그러므로 전해액의 이온 전도도와 셀의 전기화학적 성능을 저해하지 않으면서 전해액의 난연화를 구현할 수 있는 기능성 난연제의 설계가 필요하다. Xu 그룹은 알킬 포스페이트 (alkyl phosphate)를 난연제로 전해액에 도입하여 사용하는 것은 비현실적이다라고 판단하고 partially fluorinated alkyl phosphate를 합성하였으며 fluorine moiety의 도입에 의해 내환원성 향상과 동시에 전해액에 난연성을 부여할 수 있었다고 발표했다.[9,11-14] 20 wt%의 TFEP 난연제를 도입할 경우, 리튬 이온전지의 전기화학적 성능저하를 일으키지 않으면서 전해액이 불에 타지 않게 한다.[11,13] 또한 환형 포스파젠 (cyclophos-phazene)계 화합물은 그들의 환형 구조로 인하여 인의 함량이 높고 0 V 근처의 저전압으로 충전되는 흑연음극에 대하여 우수한 내환원성을 나타내며 5.0 V vs. Li/Li^+ 까지의 anodic potential 에서 전기화학적으로 안정하다고 보고되고 있다.[15] Yao와 Zhang그룹은 인이 4가인 포스페이트와 포스파젠 이외에 3가 인을 가지는 포스파이트 (phosphite) 또한 우수한 난연효과를 발휘한다고 보고되었다.[16,17] 포스파이트 계열의 화합물 중Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite가 전해액의 공용매로 20 wt% 도입되었을 때 전해액은 불에 타지 않았으며 60°C에서 200싸이클 동안 중대한 가역용량의 감소현상을 나타내지 않았다.[16] 전지의 열폭주 현상에 대한 메커니즘을 이해하기 위해서는 고온에서 전해액과 전극간의 열분해 거동에 대한 해석이 필요하다. 이를 위해 시차주사열량분석 (differential scanning calorimetry, DSC), ARC(accelerating rate calorimeter) 등의 열분석법을 통해 전해액의 공존 하에서 음극 및 양극의 열거동과 전지 전체의 열거동 간의 상관관계를 해명하고자 하는 연구들이 많이 진행되어왔다.[18-20] 일본의 Saga대학의 연구그룹에서 리튬이 탈삽입된 리튬코발트산 양극의 열적 안정성을 향상시키기 위해 전해액에 Fluorinated cyclotriphosphazene (FCPN) 첨가제를 도입하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2의 DSC profile에서 보여주듯이5%의 FCPN 도입에 의해 전해액과 양극에 의한 발열반응 피크가 거의 사라지는 것이 입증되었다. 이는 FCPN 첨가제가 승온 과정 중에 발생될 수 있는 활성 라디칼들 (H·, O·)을 효과적으로 scavenge

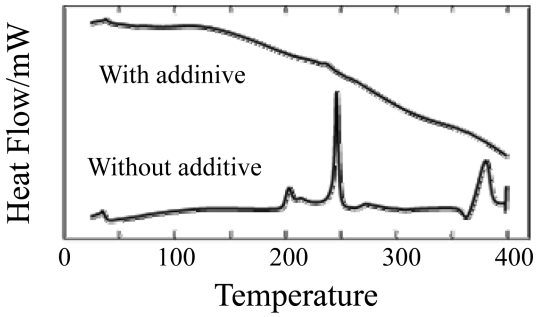


Fig. 2. DSC thermograms of delithiated lithium cobalt oxide cathode in the presence of an electrolyte.

하여 연쇄적인 발열분해 반응이 일어나지 않게 하여 리튬코발트산 양극으로부터 산소가 탈리되더라도 combustion chain branching reaction 이 진행되지 못했기 때문으로 생각된다.[21] 2008년에는 센트럴 글래스 (Central Glass Co., Ltd.)와 브릿지 스톤 (Bridgestone Corporation) 사가 리튬 이온전지의 전해액에 난연제를 적용하기 위한 공동개발 협약을 체결하였으며. 개발된 난연제를 포함하는 전해액은 전지의 성능을 향상시키고 우수한 난연성 (flame retardancy)을 제공한다고 발표했다. 이들 회사는 고안전성의 리튬 이온전지를 구현할 수 있는 저가격, 고성능의 난연성 전해액 사업을 가속화 시킬 방안을 모색 중이라고 밝혔다.

2.2. 불소화 유기용매 (Fluorinated organic solvent)

열분해시 생성된 활성 라디칼과 반응하여 거의 불활성인 할로겐 라디칼 (X·)로 바꾸어 연소를 늦추거나 막는 역할을 수행하는 할로겐화 (halogenated) 유기용매를 사용하는 방법에 의해 전해액의 열안전성 및 궁극적으로는 리튬 이온전지의 안전성을 확보할 수 있다. 할로겐 라디칼은 연소반응의 propagation이 어렵기 때문에 라디칼을 불활성화 (deactivation)시키고 산소의 전달을 방해하여 연소반응을 정지시키는 역할을 하게 된다. 할로겐 화합물 중 난연성은 I>Br>Cl>F 순서로 우수한데, 실제 리튬 이온전지에 적용할 수 있는 화합물은 fluorinated 화합물이다. 브롬계는 우수한 난연 효과를 가지고 있어 범용 수지 등에서 광범위하게 사용되고 있으나 Table 8에서 보여 주듯이 전기화학적 내산화성이 매우 낮기 때문에 4.2 V 이상의 고전압으로 구동되는 리튬 이온전지로의 응용에는 한계가 있다. Fluorinated 화합물은 전해액의 열분해 반응에 의해 생성되는 활성 라디칼 (H·, HO·)과 직접적으로 반응하여 불활성을 갖는 fluorine 라디칼 (F·)로 바뀌므로 연소반응을 지연시키거나 억제하는 기능을 하게 된다. 할로겐 화합물은 gas phase radical quenching 메커니즘에 해당되며 다음과 같이 설명되

어질 수 있겠다.

Propagation (highly exothermic reaction)

$HO\cdot + CO \rightarrow CO_2 + H\cdot$

Chain reaction

$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$

$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot + H\cdot$

Chain transfer

$O\cdot$ + F-based solvent $\rightarrow RO\cdot + F\cdot$

Termination

$RO\cdot$ + F-based solvent $\rightarrow ROH + F\cdot$

Fluorinated organic solvents는 F 원자의 높은 전자친화도 (electronegativity), 낮은 polarizability로 인하여 non-fluorinated organic solvent와는 다른 물리적 특성, 예를 들면 oxidation durability (or anodic stability)가 향상되는 장점이 있다. 유기용매를 fluorination시키는 적절한 방법 중의 하나는F 원자를 용매분자 내에 도입하는 것이다. 유기화합물을 partial fluorination 시키는 방법에는 통상의 유기화학 합성법, electrolytic fluorination, 및 F_2 gas를 이용한 direct fluorination이 있다. Fig. 3은 EC 용매의 direct fluorination에 의한 4-fluoro-ethylene carbonate (FEC)의 합성 scheme을 보여주고 있다.[22] EC의 fluorination yield는 합성용매에 전적으로 의존하며 용매를 사용하지 않을 때 가장 높은 70%의 yield를 얻었다. McMillan 연구그룹은 KF와의 교환반응에 의해 4-chloro-ethylene carbonate로부터 FEC를 합성하는 방법을 제안하였다.[23]

FEC는 리튬 이온전지의 음극 피막형성제로 사용되는 vinylene carbonate (VC)를 대체할 수 있는 첨가제로 활용되고 있으며, F원자를 포함하고 있어서 non-phosphorus 난연 용매로서의 기능도 할 것으로 기대되고 있다. 최근 연구결과에 의하면 FEC에 의해 형성되는 음극피막이 고온에서 액체 전해질과 화학적으로 반응하지 않는 LiF 화합물로 구성되어져 있음을 알 수 있다.[24] 이러한 결과는 내열성이 우수한 음극피막을 형성할 경우, 충전상태의 음극을 열적으로 안정화 시킬 수 있다는 의미이다. 그러나 FEC가 전해액의 공용매로 사용될 경우, 충전상태의 음극과 열적으로 반응성이 매우 높아서 150°C 부터 발열분해 반응이 진행되므로 충전된 셀의 고온 열노출 특성 평가 항목에서 좋지 않은 결과를 나타낼 수 있다. 다시 말해, 전해액의 용매로 과량의 FEC를 사용하게 되면 안정한 음극피막을 형성하여 전지의 상온 수명을 향상시킬 수 있으나, 고온 수명 및 고온 저장특성 평가 시에 오히려 전지의 열적 안전성을 저해시키는 요인으로 작용할 수 있음을 명심해야 한다. 또 다른 non-phosphrous 난연 용매로써 fluorinated propylene carbonate[25]와 methyl nonafluoro-buyl ether (MFE)[26-28]에 대한 연구도 진행되어졌다. Fig. 4에서 나타낸 것과 같이4-fluoromethyl-ethylene carbonate (FPC)는 direct fluorination에 의해 합성되어지며 4가지 형태의 mono fluorinated derivatives가 생성된다. [29] FPC는 F 원자에 의해 PC보다 우수한 oxidation durability를 나타내는 것이 확인되었다. 3 M의 MFE는 60°C의 낮은 boiling point로 인하여 휘발성이 매우 높지만, 인화점이 없는 즉, 불에 타지 않는 독특한 유기용매이다. 이러한 특성은 MFE의 한 분자내 F 원자의 농도가 높아서 연소반응의 주요 인자인 수소 라디칼(H·)의 생성률이 낮기 때문이다. MFE 난연 용매를 70 vol% 이상 도입하게 되면 인화점이 없는 액체 전해액을 실현시킬 수 있었다. 이러한 결과는 그들 스스로 활성 라디칼을 scavenging함과 동시에 char를 형성시키기 때문이다. 그들의 또 다른 기능은 전해액 내 고휘발성이면서 가연성 용매의 분율(portion)을 감소시켜 전해액을 난연화하는 것이다. Arai는 MFE를 80 vol% 포함하는 전해액 (MFE/EC/1M $LiN(SO_2C_2F_5)_2$)을 적용한 graphite/ $LiCoO_2$로 구성된 풀셀의 전기화학 적 성능이 0.1 C의 저율에서 EC–EMC/1 M $LiPF_6$와 유사하다고 발표하였다. 그러나 1 C 의 고율에서는 가용 용량이 다소 감소하는 경향을 보였다.[28] 이에 대한 자세한 연구가 진행되어져야만 실제 셀에

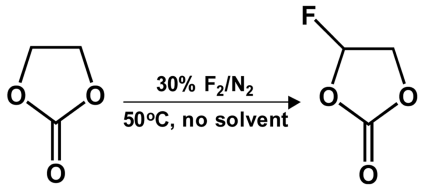


Fig. 3. Direct fluorination of EC.

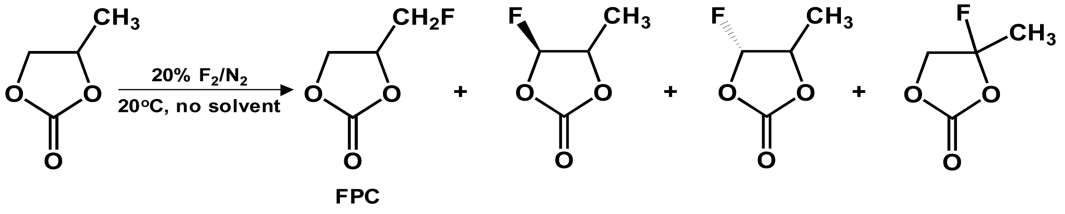


Fig. 4. Direct fluorination of FPC.

MFE를 적용할 수 있는 가능성이 높아질 것으로 보인다. 또한 과량의 MFE를 전해액의 공용매로 사용할 경우, 그것의 낮은 비점으로 인하여 전지의 고온 수명 및 고온 저장특성 등과 같은 평가 항목들에서 만족스러운 결과가 나오지 않을 수 있음에 주의해야 한다.

2.3. 이온성 액체 (Ionic liquid)

액체 전해질에 난연성을 부여하기 위한 효과적인 방법 중의 하나로 고비점이면서 난연성 물질인 이온성 액체를 전해액의 용매로 사용할 수 있겠다. 이온성 액체란 양이온과 음이온으로만 구성 되어지고 녹는점이 100도 이하인 물질을 말한다.

Table 3. Physical properties of organic solvents

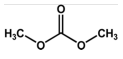
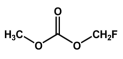
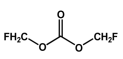
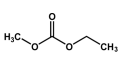
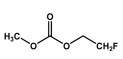
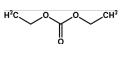
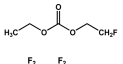
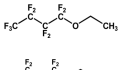
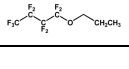
Solvent	Structure	M.W.	Dielectric constant	Viscosity (cP)	Density (g/cm^3)
EC		88	90.0	1.9 @40°C	1.327
FEC		106	78.4	4.1	1.497
PC		102	64.9	2.53	1.201
FPC		120	190	7.64	1.412
γ-BL		86	39.1	1.75	1.125
α-F-γ-BL		104	72.6	3.35	1.303
DMC		90	3.12	0.63	1.063
MFDMC		108	8.96	0.91	1.238
DFDMC		126	13.5	1.36	1.402
EMC		104	2.93	0.65	1.007
FEMC		122	7.27	1.36	1.191
DEC		118	2.82	0.77	0.969
EFDEC		136	6.50	1.54	1.124
MFE		250		0.38	1.52
EFE [30]		264		0.38	1.43

Table 4에 대표적인 양이온과 음이온 구조를 나타내었다. 특히, 상온에서 액체인 경우 이를 상온 이온성 액체 (room temperature ionic liquid, RTIL)라고 하며 이들의 융점 (melting point)은 상온이하의 값을 나타낸다. 이온성 액체의 양이온은 N, P, S 등을 중심 원소로 하는 알킬 이미다졸륨 (alkylimida-zolium), 알킬 피리디늄 (alkylpyridinium), 알킬 암모늄 (alkyl-ammonium), 알킬 포스포늄 (alkylphosphonium), 알킬 설포늄 (akylsulfonium) 등 매우 다양한 구조를 갖고 있다.

2.3.1. 융점

일반적인 무기염들은 Table 5에서 나타내듯이 180°C이상의 높은 융점을 나타내고 있으며 NaCl은 1-ethyl-3-methylimidazole chloride ([EMI]Cl)보다 매우 높은 801°C의 융점을 보인다. 동일 음이온인 Cl^-인 경우, 반경이 1.2 Å인 Na^+ 양이온을 반경이 5.4 Å인 $[EMI]^+$ 양이온으로 바꾸면 융점이 801에서 87°C로 크게 감소하게 된다. 이는 양이온의 반경 (radii)증가와 $[EMI]^+$ 양이온이 non-spherical structure 를 가지기 때문이다. 또한 동일 Na^+ 양이온에 대하여 음이온의 반경이 증가할수록 융점이 크게 감소한다. Table 5에서 음이온 반경이 큰 $[EMI]PF_6$보다 음이온 반경이 작은 $[EMI]BF_4$보다 높은 융점을 나타내고 있는데 이는 PF_6^- 음이온이 non-spherical structure이기 때문이다. 이온성 액체가 무기염보다 낮은 융점을 갖는 이유는 다음과 같이 정리할 수 있겠다. 1) 양이온과 음이온의 크기가 비교적 크다. 2) 이온 내 전하가 비편재화 (delocalized)되어 있다. 3) 양이온과 음이온의 공간배좌 자유도 (conformational freedom)가 높다. 4) 양이온의 구조가 비대칭적 (non-spherical)이다. 에너지 저장소자 중의 하나인 리튬 이온전지에 용융염 (fused salt)을 응용한 고온 동작형 리튬 전지에 대한 연구가 1960년대부터 이루어졌으며, 음극에 Li-Al 합금, 양극에 FeS_2, 용융염 전해질로 LiCl-LiBr-KBr을 사용하여 400~450°C에서 운전하는 것이 특징이다. 최근에는 상온 동작형 리튬 이온전지에 상온 용융염 또는 상온 이온성 액체를 적용하여 대형 전지의 안전성을 확보하는 연구개발이 활발히 진행되어지고 있다.[43] 이온성 액체는 이온성 결합력 (ionic bond)에 의해 고온에서 휘발되기 어렵기 때문에 우수한 내열성을 가지며 불연성 (non-flammability)이라는 유일무이한 특징으로 인하여 리튬 이온전지의 안전성을 확보할 수 있는 용매로 다음과 같은 이점이 기대되고 있다. 1) 비휘발성: 고온에서 전지의 안전판이 열리거나 누출된 증기가 인화할 가능성이 낮다. 2) 불연성: 불꽃에 의해 타는 경우가 있지만 불꽃을 없애면 연소는 하지 않는다. 3) 비교적 높은 내산화성: 4 V급 전지에 응용이 가능하다. 4) 넓은 작동 온도범위: 열안정성이 높고, 0°C 이하에서도 동작 한다. 5) 화학적으로

Table 4. Physical properties of Ionic liquids

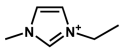
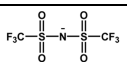
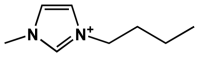
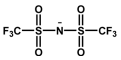
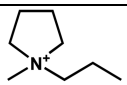
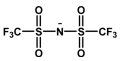
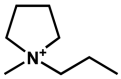
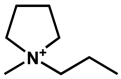
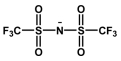
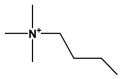
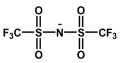
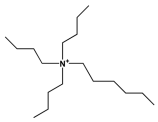
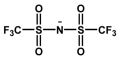
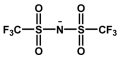
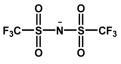
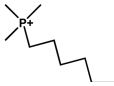
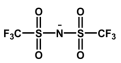
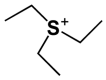
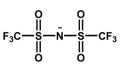
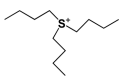
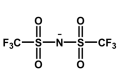
Ionic liquid	Cation	Anion	M.W.	Viscosity (cP)	Conductivity (mS cm^{-1})
Imidazolium [31-35]					
$[EMI]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$ or [EMITFSI]			391.0	28	8.4
$[EMI]^+[BF_4]^-$		BF_4^-	197.8	43	13
$[EMI]^+[CF_3SO_3]^-$		$CF_3SO_3^-$	260.0	45	8.6
$[BMI]^+[PF_6]^-$		PF_6^-	284.0	312	1.8
$[BMI]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			419.0	52	3.9
Pyrrolidinium [36-38]					
$[MPP]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			408	63	1.4
$[MPP]^+[N(CN)_2]^-$			194	45	
$[MBP]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			422	85	2.2
Tetraalkylammonium [38,39]					
$[M_3BN]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			386	116	1.4
$[B_3HN]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			550	595	0.16
Pyridinium [40]					
$[Bpi]^+[BF_4]^-$		BF_4^-	223	1.9	
$[Bpi]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			416	2.2	
Piperidinium [41]					
$[MPPp]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			422	117	1.51
Phosphonium [45]					
$[M_3HP]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			441	150	0.92
Sulfonium [42]					
$[E_3S]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			399		7.1
$[B_3S]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			483		1.4

Table 5. Melting points of NaX and EMIX

		Melting point (°C)	
X^-	R (Å)	NaX	[EMI]X
Cl^-	1.7	801	87
BF_4^-	2.2	384	6
PF_6^-	2.4	> 200	62
$AlCl_4^-$	2.8	185	7

안정: 일반적으로 전지에 사용되는 금속이나 고분자에 대하여 화학적으로 안정하다.

이온성 액체의 양이온과 음이온간의 dominant force는 coulombic attraction이며, $E_c = M \cdot Z^+Z^-e^2/4\pi\varepsilon_0 r$로 표현된다. 여기에서 Z는 이온의 전하, r은 이온반경을 나타내고, e는 1.6022×10^{19}C 이며 $4\pi\varepsilon_0$ 는 $1.112 \times 10^{10} C^2/(J\ m)$의 값을 가지며 M은 Madelung's constant이다. Madelung 상수는 정전기적 안정도 (electrostatic stabilization) 의 척도로서 안정한 결정은 1보다 큰 값을 가진다. 양이온과 음이온의 크기가 클수록 이온성 액체 내 양이온과 음이온간의 coulombic attraction이 감소하고 이에 따른 이온 결합력 감소에 의해 융점이 저하된다. 그러므로 원하는 범위의 융점을 갖는 이온성 액체는 양이온과 음이온의 크기 및 구조 최적화를 통해 얻어질 수 있다고 하겠다.

Matsumoto는 symmetric구조를 갖는 TFSI 음이온을 asymmetric형태의 2,2,2-trifluoro-*N*-(trifluoromethyl-sulfonyl)-acetamide (TSAC)로 변경하게 되면 이온성 액체의 융점을 크게 감소시킨다고 보고하였다.[44] Table 6은 aliphatic quaternary ammonium 양이온을 포함하는 이온성 액체의 음이온 대칭성 변화에 따른 융점을 보여주고 있다. N2222양이온을 갖는 이온성 액체의 경우, 음이온을 TFSI에서 TSAC로 변경함에 따라 융점이 105에서 20°C로 감소하였다. 음이온 구조의 비대칭성(asymmetry)은 양이온과 음이온간의 close packing을 blocking하는 효과가 있기 때문이다.[44,45]

2.3.2. 점도

이온성 액체가 리튬 이온전지의 공용매로 성공적으로 적용되기 위해서는 낮은 점도를 가져야 한다. 이온성 액체는 이온성 결합에 의해 비이온성 결합인 유기용매보다 상대적으로 점도가 높은 편이다. 이러한 고점도 특성을 나타내는 이온성 액체를 전해액의 공용매로 사용하게 되면 media의 점도를 증가시켜 리튬 이온의 이동도를 감소시키게 되고, 결국 고율에서의 충방전 성능을 저하시키는 주요 요인이 되므로 이를 해결하기 위해 양이온 및 음이온의 구조를 변경하여 이온성 액체의 점도를 저하시키는 연구들이 진행되어 왔다. Zhou 그룹은 $[EMI]^+$ 양이온과 alkyl(alkenyl)trifluoroborate anions ($[RBF_3]^-$, R = n–C_mH_{2m+1} (m = 1–5)) 음이온으로 구성된 저점도 이온성 액체를 제조하였으며 그들의 물성값을 측정하였다.[46]

음이온의 구조에 따른 이온성 액체들의 점도를 Table 7에 나타내었다. 음이온의 알킬기의 탄소수 증가와 fluorination에 의해 이온성 액체의 점도가 감소한다고 밝혔는데 이는 음이온 높은 자유도 (degree of freedom)와 flat-shaped feature에 의한 것으로 보고하고 있다. 각 이온성 액체의 Walden product ($\lambda_0\eta_0$, 이온의 극한 몰전도도와 점도의 곱)가 constant가 아니고 온도에 따라 변한다고 하였는데, 이는 이온성 액체의 양이온과 음이온이 완전하게 해리가 되지 않은 상태임을 암시한다. 이온성 액체의 음이온을 TFSI 대신에 bis(fluoro-sulfonyl) imide (FSI)로 사용하는 것에 의해서도 점도를 저하시킬 수 있음이 보고되었으며,[46] 이에 대한 결과를 Table 8에 정리하였다. 예를 들면EMI[FSI] (η_0 = 19 cP) 이온성 액체의 경우, EMI[TFSI] (η_0 = 33 cP) 보다 낮은 점도값을 나타내고 있는데 이는 F원자의 높은 electronegativity로 인하여 intermolecular repulsion이 발생되기 때문이다. TFSI음이온이 FSI음이온으로 대체될 경우, MPP^+와 $MPPp^+$ 양이온을 갖는 이온성 액체에 대해서도 점도가 크게 감소하였다. (Table 8) 음이온이 TFSI에서 FSI로 대체하는 것에 의해 이온성 액체의 전기화학적 안정창이 약간 좁아지는 것으로 보이나 큰 차이는 아닌 것으로 보인다. 2007년 8월에 일본에서 개최된 기술정보협회에서 AIST 연구팀은 FSI 음이온을 갖는 이온성 액체를 적용한 $Li/LiCoO_2$ 셀의 고율 방전특성 결과를 발표하였다. (Fig. 5) 그들은 TFSI음이온을 갖는 이온성 액체의 C rate별 방전특성보다 FSI음이온을 갖는 이온성 액체의 고율 방전특성이 현저하게 향상되었음을 보였다. 이는 FSI음이온을 갖는 이온성 액체의 점도가 TFSI 음이온을 갖는 이온성 액체보다 낮아서 타겟 이온인 리튬 이온의 이동을 저해하지 않았기 때문으로 해석된다. 결국 이온성 액체를 리튬 이온전지의 전해질 용매로 적용함에 있어 점도는 중요한 변수로 작용한다고 하겠다. 이온성 액체의 점도를 저하시키기 위한 또 다른 접근 방법으로는 양이온의 구조 내에 conform-ational rotation이 가능한 ether moiety를 도입할 수 있다. (Table 7) 그러나 ether moiety의 도입은 산소원자 durability가 감소하여 산화력이 강한 양극과의 열반응성이 높아지거나 고전압으로 충전되는 셀에 적용할 수 없는 문제가 발생될 수 있다. 그러므로 이온성 액체의 점도를 감소시키기 위한 화학적 구조 설계 시에는 전지로 적용되었을 때의 전기화학적 및 열적 환경을 반드시 고려해야 한다.

2.3.3. 열 안정성

이온성 액체는 양이온 및 음이온의 구조에 따라 열적 안정성에 차이가 있으며 아래 equation (2)에 의해 열

Table 6. Metling points of aliphatic quaternary ammonium-based ionic liquids [44,45]

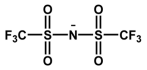
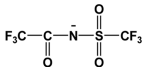
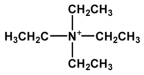
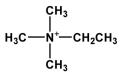
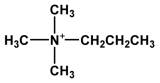
TFSI	Cation		TSAC
	Aliphatic quaternary ammonium		
105°C		N2222	20°C
106°C		N1112	−10°C
19°C		N1113	10°C

Table 7. Viscosity of ionic liquids

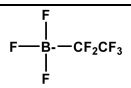
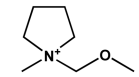
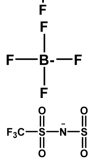
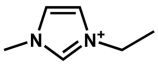
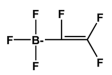
Ionic liquid		η_0 (cP)
		37
		100
		40
		16

Table 8. Viscosity and electrochemical stability window of TFSI- or FSI-based ionic liquids

	Neat ionic liquid	Cathodic limit	Anodic limit	
	Viscosity/ mPa·s	Conductivity/ mS cm^{-1}	V vs. Fc/Fc$^+$	V vs. Fc/Fc$^+$
EMI[FSI]	19	15.4	−2.5	2.0
MPP[FSI]	40	8.2	−3.0	2.3
MPPp[FSI]	95	3.7	−3.2	2.4
EMI[TFSI]	33	8.3	−2.5	2.1
MPP[TFSI]	61	3.9	−	−
MPPp[TFSI]	151	1.4	−3.4	2.5

분해 반응속도를 표현할 수 있다.[48]

$$k_r = \left(\frac{k_B T}{h}\right) exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

여기에서 k_r은 열분해 반응의 반응속도 상수를 말하며, k_B는 Plank constant이며, h는 Boltzmann constant이며, E_a는 activation energy를 의미한다. Fig. 6에서 보여 주듯이 고온에서 $BMIBF_4$ 이온성 액체가 친핵성 치환반응

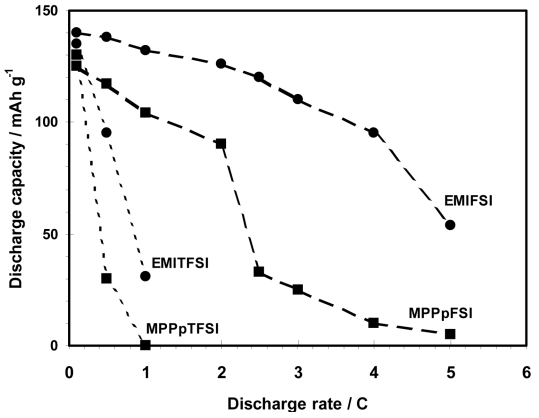


Fig. 5. C rate capability of half cells with TFSI- or FSI-based ionic liquids.

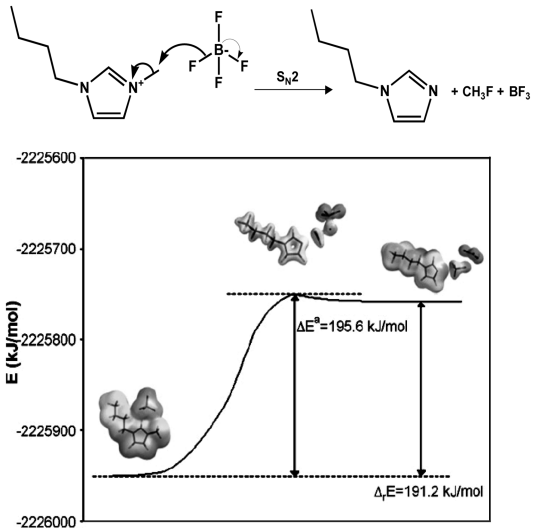


Fig. 6. Energy profile of the thermal decomposition of [BMI+][BF_4^-] into methyl fluoride, BF_3, and 1-butyl-imidazole.

(nucleophile substitution, S_N2)에 의해 BF_4^- 음이온으로부터 전자를 받아 BMI 양이온이 1-butylimidazole로 분해되고 부산물로 CH_3F와 BF_3가 생성된다. 다른 형태의 음이온과 BMI 양이온으로 구성된 이온성 액체의 열분해 온도와 그 때 필요한 활성화 에너지를 Fig. 7에 나타내었다. 열분해 온도는 열중량 분석 (TGA)에 의해 측정되었다. $N(CF_3SO_2)_2^- > PF_6^- > BF_4^- > Cl^-$ 음이온을 갖는 이온성 액체의 순서로 열분해 온도가 높았으며 활성화 에너지도 높았다. 즉 음이온의 친핵성 (nucleophilicity)이 높을수록 열분해 온도가 낮아짐을 알 수 있다.[47] 그러므로 양이온과 음이온의 구조 최적화를 통해 이온성 액체 자체의 열안정성을 향상시키는 것이 가능하다.

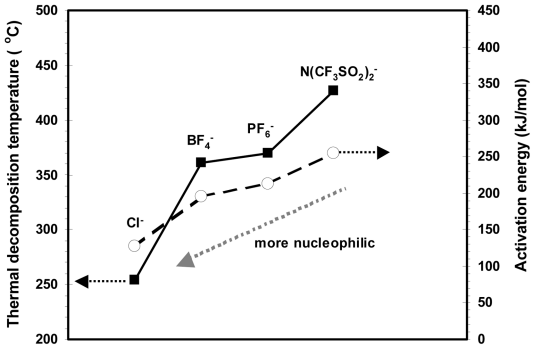


Fig. 7. Thermal decomposition temperature ranges for ionic liquids containing 1-butyl-3-methylimidazolium cations.

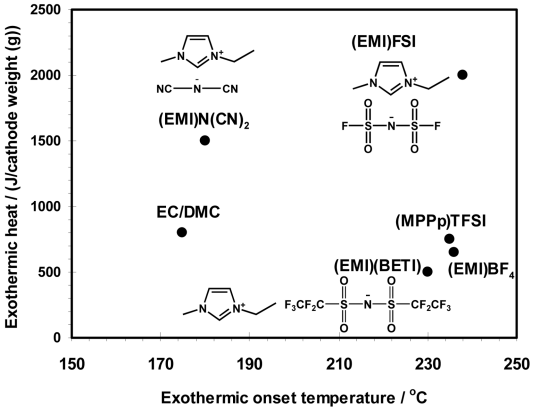


Fig. 8. Exothermic heat and exothermic onset temperature of $Li_{0.5}CoO_2$ with liquid electrolyte and various ionic liquids.

이온성 액체 자체의 우수한 내열성은 전해액의 열안정성을 향상시킬 수 있지만 충전상태의 음극 및 양극이 공존하는 상황에서는 반드시 그렇지만은 않다는 것이 2008년 전지학회에서 Hori 연구그룹에 의해 발표되었다.

Fig. 8에서 보여주듯이, 이온성 액체의 경우, EC/DMC-based electrolyte보다는 약 70°C 정도 높은 발열 개시 온도를 나타내지만 발열량은 액체 전해액과 유사하거나 오히려 높은 경우도 있다. EMIFSI 이온성 액체는 2000J/g의 매우 높은 발열량을 나타내고 있는데 이는 FSI 음이온의 열안정성이 매우 나쁘기 때문이다. Dahn 연구팀은 충전상태의 음극 (Li_1Si) 및 양극 ($Li_{0.45}CoO_2$)에 대한 이온성 액체의 음이온 종류에 따른 열안정성을 비교분석하기 위하여 ARC 실험을 통해 self-heating rate (SHR)를 측정하였다. ARC starting 온도는 100°C로 setting하고, SHR이 20°C/min 이상이거나 온도가 350°C 이상이 되면 실험을 종료하였다.[47]

그들은 TFSI음이온을 갖는 이온성 액체와는 달리 FSI 음이온을 갖는 경우, Li_1Si 공존 하에서 170°C 에서 SHR이 급격하게 증가하였으며 220°C에서 20°C/min에 도달하였다. EC/Li_1Si는 측정온도 범위 내에서 5°C/min 이하의 낮은 SHR을 나타낸 것에 비하여 EMIFSI/ Li_1Si는 매우 높은 SHR값을 나타내었기 때문에 열안정성이 매우 나쁘다고 할 수 있겠다. 반면 EMITFSI/ Li_1Si는 EC/Li_1Si와 유사한 SHR을 나타내었다. 이러한 결과는 Li_1Si 공존 하에서 TFSI음이온을 갖는 이온성 액체가 비교적 안정한 열안정성을 갖는다는 것을 의미 한다. 충전된 음극에서의 경우와는 달리 $Li_{0.45}CoO_2$ 양극 공존 하에서는 EC 유기용매보다 EMIFSI 이온성 액체의 SHR이 20°C/min에 도달하는 온도가 100도 정도 높게 측정되었다. Dahn 연구그룹의 결과로부터 충전상태의 양극보다 음극에 대한 EMIFSI 이온성 액체의 열 안정성이 열악하다는 것을 알 수 있다.

2.3.4. 전기화학적 안정성

리튬 이온전지의 전해액 용매로 많이 연구되어진 것은 대부분 이미다졸륨 (imidazolium) 양이온을 기초로 하는 이온성 액체였으며 대표적으로 1-ethyl-3-methylimidazolium

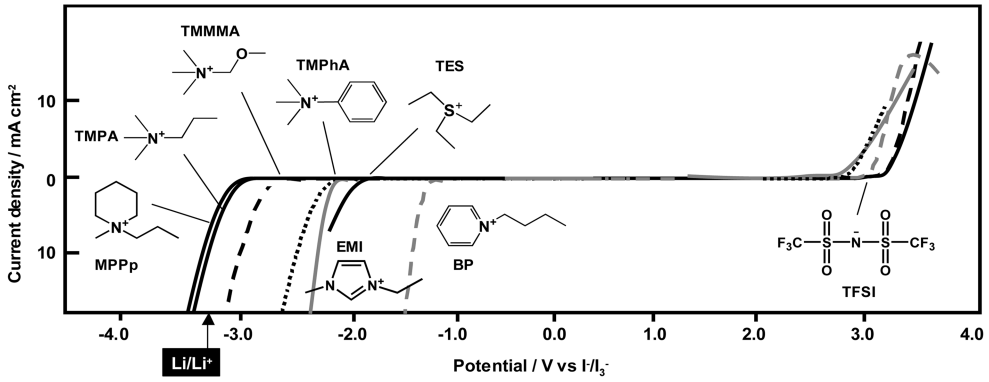


Fig. 9. Electrochemical stability window of various ionic liquids, reference electrode : Pt/EMI-TFSI (60 mM TPAI, 15 mM I_2), working electrode : GC (diameter : 1 mm), counter electrode : Pt (1 cm^2), scan rate : 50 mV/s.

(EMI)-tris(trifluorosulfonyl)imide (TFSI) 이온성 액체가 그것의 상대적으로 낮은 점도 (h=28cP)로 인하여 리튬 이온전지에 적용하고자 하는 연구들이 많이 진행되었다. 그러나 EMITFSI는 내환원성이 매우 나빠서 리튬 이온이 intercalation되는 전위보다 높은 전위에서 심각하게 전기화학적 환원분해를 일으켜 두꺼운 피막을 흑연음극 표면에 형성시켜 리튬이온이 inter-calation되지 못하도록 한다. 최근에는 이미다졸륨 (imidazolium) 양이온보다 상대적은 내환원성 (cathodic stability) 우수한 알킬 암모늄 (tetraalkyl ammonium),[49-52] 피페리디늄 (piperidinium), [52,53] 피롤리디늄 (pirrolidinium)[49] 양이온을 갖는 이온성 액체에 대한 연구결과가 보고되고 있으며 그들의 anodic stability와 cathodic stability를 Table 8에 정리하였다. Fig. 9와 10은 TFSI 음이온을 갖는 다양한 이온성 액체의 전기화학적 안정창을 보여주고 있다. 작동전극 (working electrode)은 glassy carbon (GC), 상대전극 (counter electrode)은 백금 (Pt)였다. Butylpyridine (BP) 양이온을 포함하는 이온성 액체의 경우, 작동전극으로 전자가 주입되는 상태에서 환원반응이 가장 잘 일어나는 것으로 나타났다. 이는 내환원성이 매우 낮아 전기화학 적으로 환원분해가 쉽게 일어난다 것을 의미한다. Triethyl sulfonium 양이온을 갖는 이온성 액체의 경우, −1.9 V vs. I^-/I_3^-, 즉 1.28 vs. Li/Li^+에서 환원반응에 의한 전류값을 나타내고 있다. 이는 리튬 이온이 전자를 받아 환원되는 전위 (~0 V vs. Li/Li^+)보다 높은 영역에서 전자를 받아 환원반응을 한다는 것을 의미한다. 가장 많이 연구되었던 EMITFSI 이온성 액체의 경우도 −2.2 V vs. I^-/I_3^-, 즉 1.0 vs. Li/Li^+에서 환원분해 반응에 의한 전류를 보이고 있다. 이온성 액체의 낮은 내환원성을 향상시키기 위하여 피페리디늄계 (MPPpTFSI), 알킬 암모늄계 (TMPATFSI) 이온성 액체가 연구되었으며 이들이 환원 분해되는 onset 전위는 −3.0 vs. I^-/I_3^-, 즉 0.18 vs. Li/Li^+로 매우 우수한 내

Table 8. Electrochemical stability windows of various ionic liquids

Ionic liquid	Cathodic limit (V)	Anodic limit (V)	Electrochemical window (V).	Working electrode	Reference electrode
Imidazolium [54]					
$[EMI]^+[F]^-$	0.7	2.4	3.1	Pt	Pt
$[EMI]^+[BF_4]^-$	−2.1	2.2	4.3	Pt	Ag|AgCl wire
$[EMI]^+[CF_3SO_3]^-$	−1.8	2.3	4.1	Pt	$I^-\|I_3^-$
$[EMI]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$	−1.8	2.5	4.3	Pt	$I^-\|I_3^-$
$[BMI]^+[Br]^-$	−2.0	0.2	2.2	Pt	Ag|AgCl in DMSO
$[BMI]^+[PF_6]^-$	−1.1	2.1	3.2	Pt	Ag wire
$[BMI]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$	−2	2.6	4.6	Pt	Ag|AgCl in DMSO
Pyrrolidinium					
$[MPP]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$	−2.5	2.8	5.3	Pt	Ag wire
$[MBP]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$	−3.0	2.5	5.5	GC	$Ag\|Ag^+$
Tetraalkylammonium [55]					
$[M_3BN]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$	−2.0	2.0	4.0	Carbon	
$[M_3PN]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$	−3.2	2.5	5.7	GC	$Fc\|Fc^+$
Pyridinium [56]					
$[Bpi]^+[BF_4]^-$	−1	2.4	3.4	Pt	Ag|AgCl wire
Piperidinium					
$[MPPp]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$	−3.3	2.3	5.6	GC	$Fc\|Fc^+$
Sulfonium					
$[E_3S]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			4.7	GC	
$[B_3S]^+[N(CF_3SO_2)_2]^-$			4.8	GC	

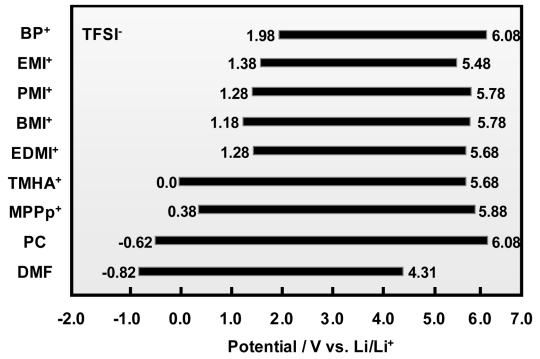


Fig. 10. Electrochemical stability windows of TFSI-containing ionic liquids at 25°C. EMI^+ : 1-ethyl-3-methylimida-zolium, PMI^+ : 1-propyl-3-methylimidazolium, BMI^+ : 1-butyl-3-methylimidazol-ium, $EDMI^+$: 1-ethyl-3-dimethy-limidazolium, $TMHA^+$: trimethylhexyl ammonium, $MPPp^+$: methyl propyl-piperidinium, PC : propylene carbonate, DMF : dimethy-lformamide

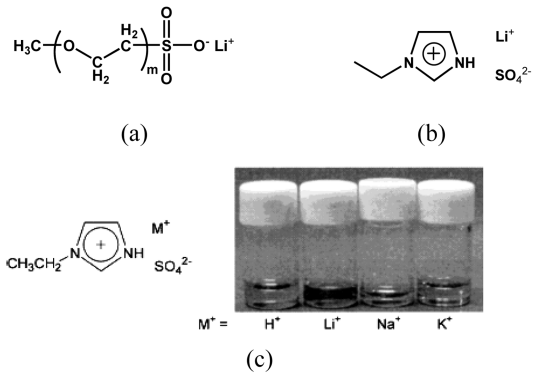


Fig. 11. Ionic liquids containing lithium ion.

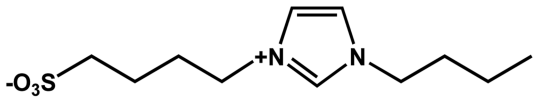


Fig. 12. The zwitterion 1-butylimidazolium-3-(*n*-butane-sulphonate).

환원성을 보이고 있다. (Fig. 10) 이러한 이온성 액체들도 0.01 V vs. Li/Li^+로 충전되는 음극에 대해서는 내환원성이 충분하지 않다.[50] 이러한 문제를 해결하기 위하여 Lewandow-ski와 Sato 그룹에서 음극피막 형성제인 vinylene carbonate (VC)를 첨가제로 사용하는 경우, *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium bis(tri-fluoromethylsulfonyl) imide와 N-methyl-N-propyl-piperidinium bis(trifluoro -methylsulfonyl) imide 이온성 액체를 포함하는 전해액에서 흑연음극의 가역적인 충방전이 성공적으로 이루어졌다고 보고했다.[52,53]

전 세계적으로 이온성 액체에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으므로 음극피막 형성제가 없는 조건 하에서 0 V vs. Li/Li^+의 저전위에서 전기화학적 으로 환원분해하지 않는 고성능 이온성 액체의 개발이 조만간 이루어질 것으로 기대해 본다.

저점도이면서 전기화학적 내산화성과 내환원성을 겸비한 새로운 구조의 이온성 액체의 개발은 고안전성의 리튬 이온 전지 개발을 가속화할 뿐만 아니라 염료감응형 태양전지와 연료전지의 전해질 로써 중대한 역할을 수행하게 될 것이다.

2.3.5. 리튬 이온 결합형 이온성 액체

이온성 액체는 리튬 이온을 함유하고 있지 않으므로 리튬염을 용질로서 첨가할 필요가 있는데 리튬염의 첨가량이 증가함에 따라 점도 상승에 따른 이온전도도의 저하현상이 나타난다. 또한 이온성 액체와 리튬염이 혼합된 상태에서는 EMI 양이온이 리튬 이온보다 높은 이동도(mobility)를 가지기 때문에 리튬 이온전지의 전기화학적 반응에 참여하는 리튬 이온을 선택적으로 이동할 수 없다는 문제가 있다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 리튬 이온을 포함하는 이온성 액체가 합성되어졌다. 일반적으로 리튬 이온을 포함하는 무기염은 높은 융점을 나타낸다.

Ohno 그룹[58]은 무기염의 화학구조 내에 적절한 분자량을 갖는 oligoether unit을 도입하면 무기염을 액체화할 수 있는 것을 발견했다. 그러나 Fig. 11(a)의 oligoether moiety를 가지는 리튬염은 낮은 열안정성과 높은 점도를 가지는 문제를 가진다. 이러한 문제를 해결하기 위해 이온성 액체가 자체 적으로 리튬이온을 가지도록 설계되었으며 그 예로 sulfonate 또는 phosphate와 같은 divalent anions가 monovalent imidazolium 양이온과 리튬 양이온과 coupling되어 있다. 이러한 이온성 액체들은 높은 리튬 이온 전도도를 나타내었다. Divalent anions의 강한 electrostatic force에 의해 고체상인 경우가 대부분이지만 Fig. 11(b)와 같은 구조의 알킬 이미다 졸륨 양이온의 경우는 divalent anions를 포함하는 염 을 액체화시키는 효과가 있다.[59] multi-valent anions는 리튬이온을 포함하는 이온성 액체를 설계하는데 효과적이라고 하겠다.[60,61]

Fig. 11(c)에서 양이온의 종류에 따른 이온성 액체의 물리적 상태를 사진으로 보여주고 있으며 M^+가 H^+인 경우는 수소이온 전달매체로 사용이 가능하겠다. 전장 하에서 이동되지 않는 zwitter-type의 이온성 액체는 타겟 이온만을 움직이게 하면서 비휘발성 용매로서의 기능을 가진다. 그러나 결정성을 저하시킨 몇몇 zwitter-type의 이온성 액체는 점도가 매우 높아서 리튬 이온전지의 용매로 적용하기에는 한계가 있었다. Macfarlane 교수팀은 Fig. 12와 같은 구조의 zwitter-type의 이온성 액체인 1-butylimidazol-ium-3-(*n*-butanesulphonate)를 합성하였으며 이것의 융

점은 152°C로 높은 편이었고, 이온전도도는 70°C에서 10^{-7} S cm^{-1} 이하의 낮은 값을 나타내었다.[62] 이러한 낮은 이온 전도도는 전장 하에서 1-butylimida-zolium-3-(*n*-butanesulphonate) 이온성 액체가 이동 되지 않으며 타겟 이온이 자유롭게 이동될 수 있도록 하는데 효과적임을 의미한다.

3. 결 론

본고는 액체 전해질의 난연화 기술에 대한 연구내용을 바탕으로 리튬 이온전지의 안전성을 확보할 수 있는 방법들에 대해 자세히 기술하였다. 전지의 안전성 향상 관점에서만 전해액을 설계하게 되면 리튬 이온의 해리도, 전하 이동도, 전기화학적 산화/환원 반응성, 전극/전해액 계면 특성 등의 성능이 저하되므로 난연성 전해액의 조성 설계는 실제 전지환경을 고려하여 이루어져야 한다. 향후 전기자동차, 신재생 에너지원인solar/wind power를 기반으로 하는 grid의 전력저장 장치용 대형 전지에서는 전지의 안전성 확보가 중요한 검토과제 가 될 것이므로 본고에서 정리된 내용이 전해액의 난연화에 바람직한 지침이 될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, and T. P. Kumar, 'Safety mechanisms in lithium-ion batteries', J. Power Sources, **155**, 401-414 (2006).
2. N. -S. Choi, I. A. Profatilova, S. -S. Kim, and E. -H. Song, 'Thermal reactions of lithiated graphite anode in $LiPF_6$-based electrolyte', Thermochim. Acta, **480**(1-2), 10-14 (2008).
3. K. -C. Möller, T. Hodal, W. K. Appel, and M. Winter, J. O. Besenhard, 'Fluorinated organic solvents in electrolytes for lithium ion cells', J. Power Sources, **97-98**, 595 (2001).
4. K. Xu, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'Nonflammable Electrolytes for Li-Ion Batteries Based on a Fluorinated Phosphate', J. Electrochem. Soc., **149**, A1079 (2002).
5. L.Wu, Z. Song, L. iu, X. Guo, L. Kong, H. Zhan, Y. Zhou, and Z. Li, 'A new phosphate-based nonflammable electrolyte solvent for Li-ion batteries', J. Power Sources, **188**(2), 570 (2009).
6. K. Xu, M.S. Ding, S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'An attempt to formulate nonflammable lithium ion electrolytes with alkyl phosphates and phosphazenes', J. Electrochem. Soc., **149**(5), A622 (2002).
7. X. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, 'Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: I. Fundamental Properties', J. Electrochem. Soc. **148**, A1058 (2001).
8. X. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, 'Nonflammable trimethyl phosphate solvent-containing electrolytes for lithium-ion batteries: II. The Use of an amorphous carbon anode', J. Electrochem. Soc. **148**, A1066 (2001).
9. K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'An attempt to formulate nonflammable lithium ion electrolytes with alkyl phosphates and phosphazenes',J. Electrochem. Soc. **149**, A622 (2002).
10. J. W. Hastie, 'Molecular-basis of flame inhibition', J Res Natl Bur Stand Sec A Phys Chem., **77A**, 733 (1973).
11. K. Xu, S. S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'Nonflammable Electrolytes for Li-Ion Batteries Based on a Fluorinated Phosphate', J. Electrochem. Soc., **149**, A1079 (2002).
12. K. Xu, M. S. Ding, S. S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: I. Physical and electrochemical properties',J. Electrochem. Soc., **150**, A161 (2003).
13. K. Xu, S. S. Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, 'Evaluation of fluorinated alkyl phosphates as flame retardants in electrolytes for Li-ion batteries: II. Performance in cell', J. Electrochem. Soc., **150**, A170 (2003).
14. M. S. Ding, K. Xu, and T.R. Jow, 'Effects of tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphate as a flame-retarding cosolvent on physicochemical properties of electrolytes of $LiPF_6$ in EC-PC-EMC of 3 : 3 : 4 weight ratios', J. Electrochem. Soc., **149**, A1489 (2002).
15. C. W. Lee and R. Venkatachalapathy J. Prakash, 'A novel flame-retardant additive for lithium batteries', Electrochem. Solid-State Lett., **3**, 63 (2000).
16. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, 'Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries', J. Power Sources, **113**, 166 (2003).
17. X. L. Yao, S. Xie, C. H. Chen, Q. S. Wang, J. H. Sun, Y. L. Li, and S. X. Lu, J. Power Sources, **144**, 170 (2005).
18. D. D. MacNeil, L. Christensen, J. Landucci, J. M. Paulsen, and J. R. Dahn, 'An Autocatalytic Mechanism for the Reaction of Li_xCoO_2 in Electrolyte at Elevated Temperature', J. Electrochem. Soc., **147**(3), 970 (2000).
19. D. D. MacNeila and J. R. Dahn, 'Can an Electrolyte for Lithium-Ion Batteries Be Too Stable?', J. Electrochem. Soc., **150**, A21 (2003).
20. M. Ihara, B. T. Hang, K. Sato, M. Egashira, S. Okada, and J.-I. Yamaki, 'Properties of carbon anodes and thermal stability in $LiPF_6$/methyl difluoroacetate electrolyte' J. Electrochem. Soc., **150**(11), A1476 (2003).
21. Q. Zhang, H. Noguchi, H. Wang, M. Yoshio, M. Otsuki, and T. Ogino, 'Improved thermal stability of $LiCoO_2$ by cyclotriphosphazene additives in lithium-ion batteries', Chem. Lett., **34**(7), 1012 (2005).
22. M. Kobayashi, T. Inoguchi, T. Iida, T. Tanioka, H. Kumase, and Y. Fukai, 'Development of direct fluorination technology for application to materials for lithium battery', J. Fluorine Chem. **120**, 105 (2003).
23. R. McMillan, H. Slegr, Z. X. Shu, and W. Wang, 'Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes' J. Power Sources, **81-82**,

20 (1999).
24. I. A. Profatilova, N. -S. Choi, S. W. Roh, and S. S. Kim 'Electrochemical and thermal properties of graphite electrodes with imidazolium- and piperidinium-based ionic liquids', J. Power Sources, **192**(2) 636 (2009).
25. K. Yokoyama, T. Sasano, and A. Hiwara, U.S. Patent 6,010,806 (2000).
26. J. Arai, 'A novel non-flammable electrolyte containing methyl nonafluorobutyl ether for lithium secondary atteries', J. Appl. Electrochem. **32**, 1071 (2002).
27. J. Arai, 'No-flash-point electrolytes applied to amorphous carbon/$Li_{1+x}Mn_2O_4$ cells for EV use', J. Power Sources **119-121**, 388 (2003).
28. J. Arai, 'Nonflammable methyl nonafluorobutyl ether for electrolyte used in lithium secondary batteries', J. Electrochem. Soc., **150**, A219 (2003).
29. Y. Sasaki, 'Organic electrolytes of secondary lithium batteries', Electrochemistry, **76**(1), 2 (2008).
30. M. Morita, T. Kawasaki, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, 'Nonflammable organic electrolyte solution based on perfluoro-ether solvent for lithium ion batteries', Electrochemistry, **71**, 1067 (2003).
31. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, 'Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts', Inorg. Chem., **35**, 1168 (1996).
32. S. Carda-Broch, A. Berthod, and A.W. Armstrong, 'Solvent Properties of 1-butyl-3-methyl-imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid', Anal. Bioanal. Chem., **375**, 191 (2003).
33. C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, 'Differential Capacitance Measurements in Solvent-Free Ionic Liquids at Hg and C Interfaces', J. Electrochem. Soc., **144**, 3392 (1997).
34. J. Fuller, A. C. Bread and R. T. Carlin, 'Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids', J. Electroanal Chem., **459**, 29 (1998).
35. A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. Le Compte, and X. L. Goldman, 'Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications', J. Electrochem. Soc., **146**, 1687 (1999).
36. D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, and G. B. Deacon, 'Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion', Chem. Commun., **1430** (2001).
37. J. N. Barisci, G. G. Walace, D. R. MacFarlane, and R. H. Baughman, 'Investigation of ionic liquids as electrolytes for carbon nanotube electrodes', Electrochem. Commun., **6**, 22 (2004).
38. D. R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, and M. Forsyth, 'High conductivity molten salts based on the imide ion', Electrochim. Acta, **45**, 1271 (2000).
39. J. Sun, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, 'Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion', J. Phys. Chem. B, **102**, 8858 (1998).
40. J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, and D. Haworth, 'Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts', J. Chem. Soc. Chem. Commun., **299**, (1994).
41. G. S. Owens and M. M. Abu-Omar, 'Comparative kinetic investigations in ionic liquids using the MTO/peroxide system', J. Mol. Cat A: Chem., **187,** 215 (2002).
42. H. Matsumoto, T. Matsuda, and Y. Miyazaki, 'Room Temperature Molten Salts Based on Trialkylsulfonium Cations and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide', Chem. Lett., **1430**, (2000).
43. H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, 'Application of room temperature ionic liquids to Li batteries', Electrochim. Acta, **53**(3), 1048 (2007).
44. H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, 'Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions, Chem. Commun., **1726**, (2002).
45. H. Matsumoto, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, 'Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte', J. Power Sources, **146**(1-2), 45 (2005).
46. Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, 'Structure and properties of new ionic liquids based on alkyl- and alkenyltrifluoroborates', ChemPhysChem, **6**(7), 1324 (2005).
47. Y. Wang, K. Zaghib, A. Guerfi, F.C. Bazito, R. M. Torresi, and J. R. Dahn, 'Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials', Electrochim. Acta, **52**(22), 6346 (2007).
48. M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters, and G. -J. Witkamp, 'Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids', Thermochim. Acta, **456**(1-2), 40 (2007).
49. M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, 'Ionic liquids as electrolytes', Electrochim. Acta, **51**, 5567 (2006).
50. Y. Katayama, M. Yukumoto, and T. Miura, 'Electrochemical intercalation of lithium into graphite in room-temperature molten salt containing ethylene carbonate', Electrochem. Solid State Lett., **6**, A96 (2003).
51. H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, and Z. Ogumi, 'Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes', Carbon **44**, 203 (2006).
52. T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, and K. Takagi, 'Ionic liquids containing carbonate solvent as electrolytes for lithium ion cells', J. Power sources, **138**, 253 (2004).
53. A. Lewandowski and A. Świderska-Mocek, 'Properties of the graphite-lithium anode in N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as an electrolyte', J. Power sources, 171, 938 (2007).
54. H. Sakaebe and H. Matsumoto, '*N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoro-methanesulfonyl)imide (PP13-TFSI)-novel electrolyte base for Li battery', Electrochem. Commun., **5**, 594 (2003).

55. R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, and Y. Ito, 'Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid', J. Fluorine Chem., **99**, 1 (1999).
56. A. Lewandowski, and I. Stępniak, 'Relative molar Gibbs energies of cation transfer from a molecular liquid to ionic liquids at 298.15 K', Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4215 (2003).
57. A. Noda, and M. Watanabe, 'Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts', Electrochim. Acta, 45, 1265 (2000).
58. H. Ohno, and K. Fukumoto, 'Progress in ionic liquids for electrochemical reactions matrices', Electrochemistry, **76**(1), 16 (2008).
59. W. Ogihara, M. Yoshizawa, and H. Ohno, 'Novel alkali metal ionic liquids: N-ethylimidazolium alkali metal sulfates', Chem. Lett., **9**, 880 (2002).
60. H. Ohno, 'Electrochemical aspects of ionic liquids,' Wiley-Interscience, New York, (2005).
61. H. Ohno, 'Functional design of ionic liquids', Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, 1665 (2006).
62. C. Tiyapiboonchaiya, J. M. Pringle, J. Sun, N. Byrne, P. C. Howlett, D. R. Macfarlane, and M. Forsyth, 'The zwitterion effect in high-conductivity polyelectrolyte materials', Nature materials, **3**, 29 (2004).