

## 이온성 액체 복합 Poly(ethylene oxide)(PEO) 고체 고분자 전해질의 전기화학적 특성

박지현 · 김재광\*

청주대학교 태양광에너지공학과

(2016년 7월 14일 접수 : 2016년 8월 2일 채택)

## Electrochemical Properties of Ionic Liquid Composite Poly(ethylene oxide)(PEO) Solid Polymer Electrolyte

Ji-Hyun Park and Jae-Kwang Kim\*

Department of Solar & Energy Engineering, Cheongju University, Cheongju, Chungbuk 360-764, Republic of Korea

(Received July 14, 2016 : Accepted August 2, 2016)

### 초 록

본 연구에서는 리튬 고분자 이차전지의 안정성과 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 poly(ethylene oxide)(PEO)를 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide와 블렌딩-가교 방법으로 복합화시켜 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 고분자 전해질을 제조하였다. 전기화학적 산화 안정성 테스트에서 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질은 비록 4.4 V에서 약간의 산화곡선을 보이지만 5.7 V까지 안정하였다. PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 고분자 전해질은 온도가 증가할수록 이온전도도가 증가하며, PEO계열의 고분자 전해질의 특성상 상온에서  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로 낮지만 70°C에서는  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 까지 증가하였다. 리튬 고분자 전지의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 LiFePO<sub>4</sub> 양극, PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질, 리튬 음극으로 전지를 구성하였으며 0.1 C의 전류밀도에서 방전 용량이 30°C에서 40 mAh g<sup>-1</sup>, 40°C에서는 69.8 mAh g<sup>-1</sup>, 50°C에서는 113 mAh g<sup>-1</sup>을 나타내 온도의 증가에 따라 방전 용량이 증가함을 알 수 있었다. PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질은 LiFePO<sub>4</sub>양극과 함께 50도에서 가장 우수한 충-방전 성능을 보여주었다.

**Abstract :** In this study, we prepared an ionic liquid composite solid polymer electrolyte (PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI) with poly(ethylene oxide), lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide by blending-cross linking process. Although the PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI composite solid polymer electrolyte displayed a small peak at 4.4 V, it had high electrochemical oxidation stability up to 5.7 V. Ionic conductivity of the PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI composite solid polymer electrolyte increased with increasing temperature from  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  at 30°C to  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at 70°C. To investigate the electrochemical properties, the PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI composite solid polymer electrolyte assembled with LiFePO<sub>4</sub> cathode and Li-metal anode. At 0.1 C-rate, the cell delivered 40 mAh g<sup>-1</sup> for 30°C, 69.8 mAh g<sup>-1</sup> for 40°C and 113 mAh g<sup>-1</sup> for 50°C, respectively. The PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI solid polymer electrolyte exhibited good charge-discharge performance in Li/SPE/LiFePO<sub>4</sub> cells at 50°C.

**Keywords :** ionic liquid, poly(ethylene oxide), thermal stability, lithium polymer battery

\*E-mail: jaekwang@cju.ac.kr

## 1. 서 론

지난 20년 동안 리튬 이온 이차전지는 3.6 V급의 작동 전압과 높은 에너지밀도를 가진 가볍고 치밀한 설계로 가전 시장에서 혁신을 일으켰다. 현재는 휴대용 이차전지 시장이 빠르게 성장하고 전기 자동차나 간헐적인 재생에너지의 저장에 필요한 대규모의 이차전지 시스템이 필요함에 따라 이차전지의 안정성 확보가 중요한 과제가 되었다. 따라서 현재 리튬 이온 이차전지에서 흔히 사용되는 액체 알킬-카보네이트계 전해질은 가연성과 휘발성이 있어 다른 전해질로 대체되어야 한다.<sup>1,2)</sup>

이에 대한 해결책으로 고체 고분자 전해질의 사용이 될 수 있다. 이 전해질은 열적 안정성이 높고 유연하여 얇은 박막으로 제조 가능하여 가변형 전지로 만들 수 있을 뿐만 아니라 전지의 안정성과 성능 향상에서도 상당한 효과를 얻을 수 있다. 하지만 poly(ethylen oxide) (PEO) 계열의 고체 고분자 전해질은 상온에서 이온전도도가 낮으며, 전극과 전해질의 높은 계면 저항을 나타낸다. 이를 해결하기 위해서 낮은 해리 에너지를 가진 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)과 같은 리튬 염을 사용할 수 있다.<sup>3-5)</sup> 낮은 해리 에너지를 갖고 있는 리튬 염을 사용함으로써 고분자와 염의 계면에서의 결정화를 예방할 수 있어 결과적으로 낮은 결정도를 가져올 수 있다. 또한, 안정성이 우수한 이온성 액체와 blending시켜서 이온전도도의 향상과 계면 저항을 줄일 수 있는 복합 고체 고분자 전해질을 제조할 수 있다. 복합 고분자 전해질 제조에 사용 가능한 이온성 액체로는 N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Pyr<sub>14</sub>TFSI)이 있으며 Pyr<sub>14</sub>TFSI는 가역 용량과 수명 특성에 대해 우수한 성질을 가지고 있으며, 불연성과 높은 열적 안정성, 높은 이온 전도도를 가지고 있어 고분자 전해질의 단점을 보완할 수 있다.<sup>4,6)</sup>

본 실험에서 리튬 이온전지의 안정성 및 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 블렌딩-가교 방식으로 복합 고체 고분자 전해질, PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI를 제조하였으며 온도에 따라 LiFePO<sub>4</sub> 양극과 전기화학적 특성을 조사하였다. 블렌딩-가교 방식으로 제조된 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고체 고분자 전해질은 우수한 열적, 전기화학적 안정성을 보였으며 LiFePO<sub>4</sub> 양극과 제작된 전지는 50°C에서 113 mAh g<sup>-1</sup>의 우수한 방전 용량을 보였다.

## 2. 실험

### 2.1 가교된 복합 고체 고분자 전해질의 제조

N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (Pyr<sub>14</sub>TFSI) 이온성 액체는 독일

Prof. Passerini에 의해 공급되었으며 이미 발표된 공정에 의해 제조되었다.<sup>7)</sup> 원료물질을 혼합하기 전에 LiTFSI(3M)와 Pyr<sub>14</sub>TFSI를 120°C의 진공(10<sup>-7</sup>mbar)에서 36시간동안 건조시키고 P(EO)(Dow Chemical, WSR 301, molecular weight = 4,000,000)는 50°C에서 48시간동안 진공 건조시킨다. 가교 공정에서 광개시제(photo-initiator)로서 벤조 페논(Benzophenone, Aldrich)을 사용하였고 12시간동안 20°C에서 Pyr<sub>14</sub>TFSI에 용해시켰다. 벤조 페논(Bp)/P(EO)의 중량 비를 0.05로 고정하고 P(EO)/Li과 Pyr<sub>14</sub>/Li이 각각 10과 2의 비율로 설정하여 P(EO)-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI의 몰 조성은 10:1:2가 되도록 하였다. 이 작업을 통해 높은 이온 전도도와 향상된 리튬 금속 계면 안정성의 균형을 맞출 수 있다. P(EO)와 LiTFSI는 직접 혼합하고 Bp/Pyr<sub>14</sub>TFSI 용액을 첨가한다. 이렇게 얻어진 복합 P(EO)-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI에서 연속적으로 균일한 고무상 물질을 얻기 위해 100°C에서 진공하여 담금질(annealing)을 한다. 그 후에 두 개의 Mylar foils과 100°C에서 고온 압축을 통해 80 μm 두께의 고분자 필름을 만든다. 마지막 공정으로 복합 고체 고분자 필름을 10분 동안 UV Cube photo-irradiator를 사용해 가교한다. 모든 가교 실험은 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 수행되었다.

### 2.2 특성 평가

TGA (thermogravimetric analysis)를 사용하여 복합 고분자 전해질의 열적 특성을 조사하였다. 온도를 10°C min<sup>-1</sup>의 가열 속도로 600°C까지 증가시킨다. 이때 나타나는 온도에 따른 중량 변화를 기록하였다. 흘려주는 공기 유량은 25 mL min<sup>-1</sup>이다. 전해질의 전기화학적 안정성을 평가하기 위하여 선형 주사 전위 실험(LSV, Linear sweep voltammetry)을 진행하였다. 또한 고분자 전해질의 전기화학적 성능을 알아보기 위해 직접적으로 관련된 이온 전도도, 용량, 저항 등의 특성평가를 실시하였다. 전해질의 이온 전도도를 측정하기 위해 전도도 측정 장치를 사용하여 SS/PEO/SS 셀로 제조하여 실험하였다. AC impedance 분광 측정은 대칭적인 Li/PEO/Li 셀을 사용하여 시간에 따른 계면 저항 및 전극과 전해질 사이에서의 전자 이동에 대한 저항을 알 수 있었다. Li/SPE/LiFePO<sub>4</sub> 셀의 충방전 성능은 30°C, 40°C, 50°C에서 0.1C, 0.2C의 전류 밀도로 각각 측정하였으며 30 사이클까지 반복하여 수명 특성을 관측하였다.

## 3. 결과 및 분석

Fig. 1a는 최종 제작된 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복

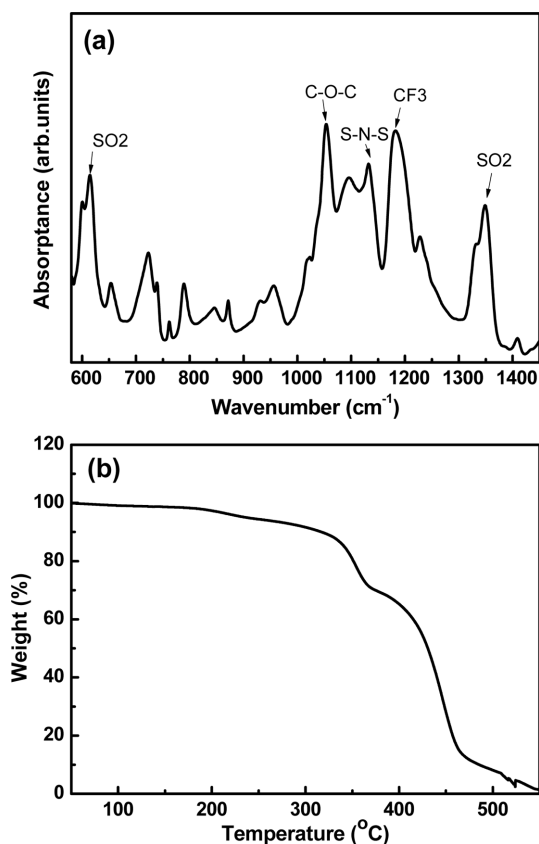


Fig. 1. FT-IR (a) and TGA curve (b) of PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI composite solid polymer electrolyte.

합 고분자 전해질에서 PEO 및 LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 존재 여부와 불순물을 확인하기 위해서 FT-IR을 분석한 결과이다. 결정성의 고분자 PEO의 신축 진동으로 인한 삼중항(Triplet) 상태의 C-O-C의 피크를 1060, 1094, 1144 cm<sup>-1</sup>에서 확인 할 수 있다. 또한 LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI에 의해 TFSI 음이온으로부터의 다양한 CF<sub>3</sub>, S-N-S 그리고 SO<sub>2</sub>의 stretching mode를 확인할 수 있다. SO<sub>2</sub>는 600 cm<sup>-1</sup>과 1350 cm<sup>-1</sup>에서 관찰 가능하였고 1180 cm<sup>-1</sup>에서 S-N-S 그리고 1200 cm<sup>-1</sup>에서 CF<sub>3</sub>가 나타나고 있다.<sup>8)</sup> FT-IR결과를 통해 PEO에 해당하는 원자결합뿐만 아니라 LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI의 stretching mode를 확인할 수 있었으며 불순물은 발견되지 않았다. Fig. 1b는 복합 고분자 전해질의 열 안정성을 분석하기 위한 열중량 분석(TGA)의 온도-질량 곡선을 나타낸다. 공기 분위기에서 복합 고분자 전해질은 236°C에서 첫 번째 질량 감소가 전체 질량에 비해 5% 일어났다. 이는 C-C 체인이 끊어짐으로 인한 질량 감소이다. 두 번째 감소는 340°C에서 일어나

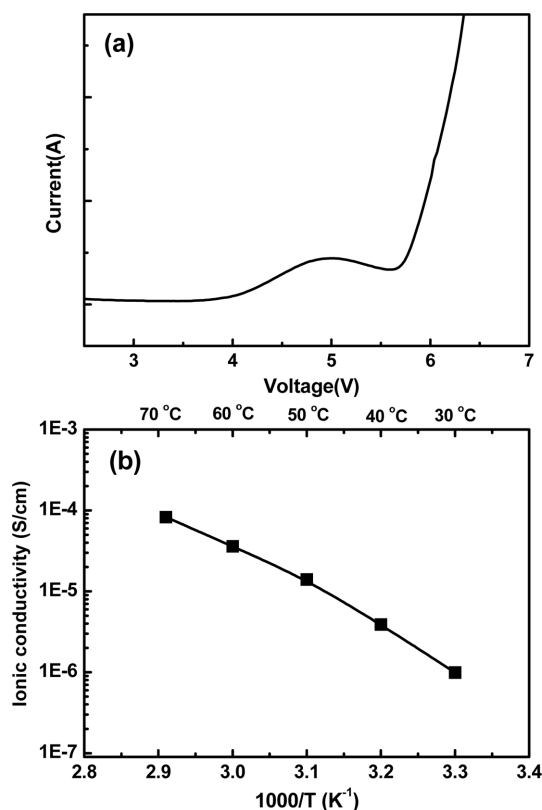


Fig. 2. Linear sweep voltammetry (a) and ionic conductivity (b) of PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI composite solid polymer electrolyte as a function of temperature.

며 이때 일어난 질량 감소는 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 전해질 구성 중에서 가장 약한 결합을 가지고 있는 PEO 분자 중 C-O의 결합이 먼저 깨지면서 질량 감소가 일어나게 된다.<sup>8,9)</sup> 세 번째로 질량이 급격하게 감소된 지점은 430°C로 이온성 액체인 Pyr<sub>14</sub>TFSI의 분해로 인한 질량 감소이다.<sup>10)</sup> 상용화 되어 있는 분리막과 액체 전해질은 80°C에서 분해가 시작되어 120°C에서 완전히 소멸된다.<sup>11)</sup> 하지만 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질은 300°C 이상의 우수한 열 안정성을 가지고 있어 리튬 이차전지의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

Fig. 2a는 복합 고분자 전해질의 전기화학적 산화안정성을 알아보기 위해 0.1 mV s<sup>-1</sup>의 주사속도로 LSV를 측정한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 4.0 V 이하의 전압에서 전류가 안정하게 유지되다가 4.4 V와 5.7 V의 지점에서 전류의 값이 증가함을 알 수 있다. 약 4.4 V와 5.7 V에서 전류 값이 증가하는 이유는 TFSI 음이온과 PEO의 분해로 인해 각각 발생된 것이

며, 순수한 PEO 고분자 전해질이 4.0 V에서 분해되는 것에 비해 월등히 높다.<sup>10,12)</sup> 이는 PEO와 이온성 액체의 가교로 인하여 전기화학적 안정성이 향상되기 때문이다. 따라서 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질의 전기화학적 분해가 5.0 V 이상에서 일어나므로 4 V급 이상의 고전압용 전극에 적용하여 전지를 제작할 수 있을 것이다. 온도에 따른 PEO-LiTFSI-

Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질의 이온전도도 그래프는 Fig. 2b에 나타나 있다. 상온(30°C)에서  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 낮은 이온전도도가 나타나 상온에서 전지를 구동하기는 적당하지 않은 것을 확인할 수 있다.<sup>13)</sup> 50°C에서  $2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 이며 온도가 증가할수록 이온 전도도가 향상되어 70°C에서는  $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 까지 증가하게 된다.

Fig. 3a는 시간에 따른 Li/PEO/Li 셀의 계면저항

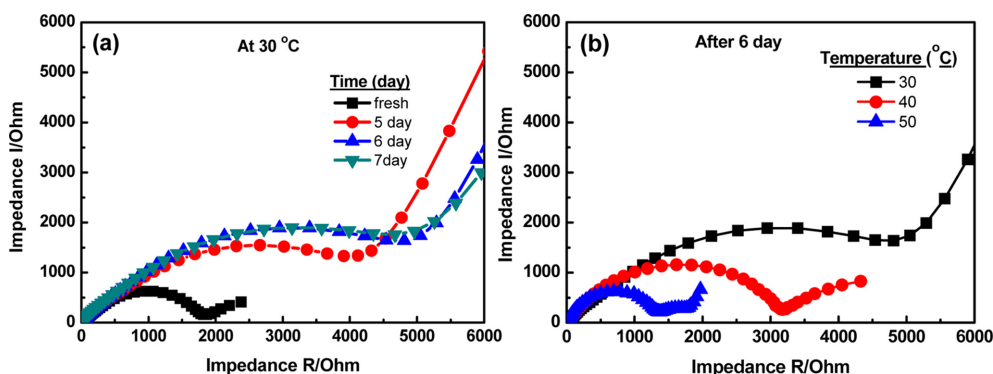


Fig. 3. Impedance spectra of Li/PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI composite solid polymer electrolyte/Li cell with storage time (a) and temperature (b).

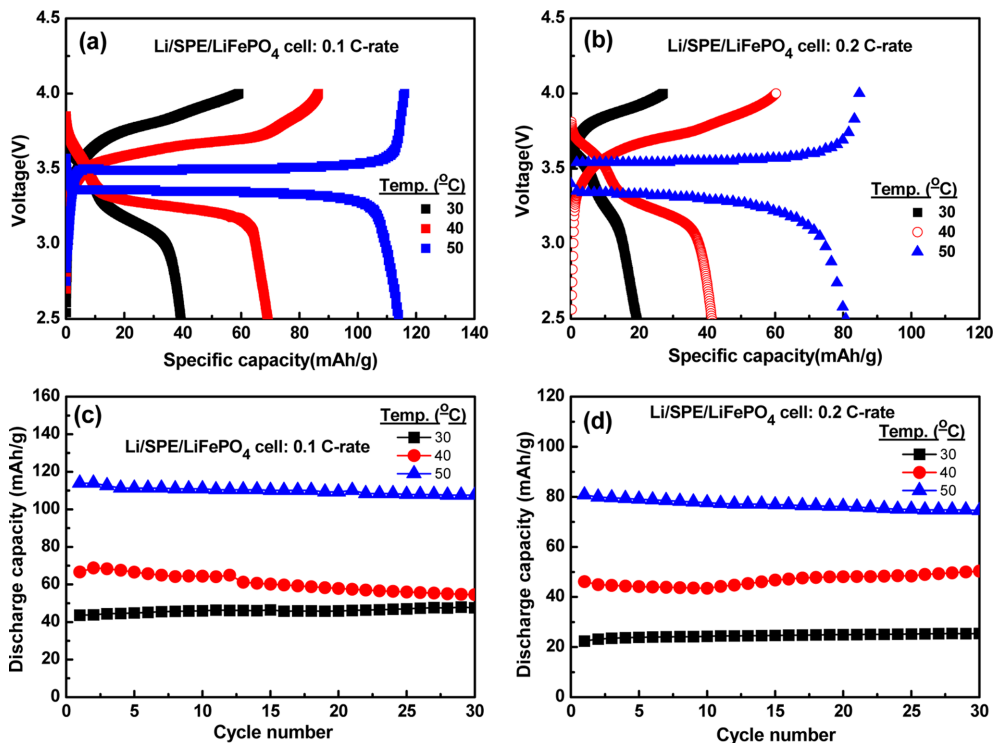


Fig. 4. Initial charge-discharge curves (a, b) and cycle performance (c, d) of Li/SPE/LiFePO<sub>4</sub> cell at different temperatures (30, 40, 50 °C) and current densities (0.1 and 0.2 C-rate).

변화를 나타내는 그래프이다. 반구 형태의 저항은 리튬 이온이 전극 표면의 solid electrolyte interface (SEI)층을 포함하는 계면을 통과할 때 나타나는 저항을 의미한다.<sup>14)</sup> 그래프에서 초기 셀의 계면 저항은 1820Ω을 가지며 시간이 지날수록 저항 값의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 셀의 사용 시간이 지남에 따라 Li<sup>+</sup>이온이 완전히 이동하지 못해 이온의 이동이 점점 제한되면서 활발히 움직이지 못하기 때문이다. 또한 시간에 따라 저항 값이 증가하다가 7일 차의 저항이 6일차의 저항 값과 비슷하게 관측 된다. 이는 셀이 6일 이후 안정화되어 더 이상 계면 저항이 증가하지 않기 때문이다. 저항이 안정화된 6일 이후의 온도에 따른 저항을 비교하였을 때 40°C에서는 3150Ω, 50°C에서는 1312Ω로 줄어들었다. 일반적으로 PEO계열 고분자 전해질의 계면저항이 온도에 영향을 많이 받는 것으로 잘 알려져 있듯이 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질 또한 온도에 영향을 크게 받으며 이는 온도가 증가함에 따라 고분자상의 유연성이 증가하여 전극과의 접촉이 향상되기 때문이다.<sup>15)</sup>

PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 Li/SPE/LiFePO<sub>4</sub> 전지를 구성하였다. Fig. 4a 와 4b는 온도 변화에 따라 0.1C와 0.2C의 전류 밀도에서의 셀의 충-방전 곡선을 나타내고 있다. 측정된 방전 용량의 값이 이론 용량에 비해 현저히 낮은 값을 갖는데 이는 복합 고분자 전해질의 이온 전도도가 액체 전해질에 비해 낮은 뿐만 아니라 계면 저항이 크기 때문이다. 전류 밀도가 0.1C 일 때, 온도가 30°C에서 약 3.1 V의 평탄전압 구간이 나오고 초기 방전 용량 40 mAh g<sup>-1</sup>며 40°C에서는 약 3.2 V의 평탄 구간을 가지며 69.8 mAh g<sup>-1</sup>, 50°C에서 3.35 V평탄 전압에 113 mAh g<sup>-1</sup>의 초기 방전 용량을 가진다. 또한 전류 밀도가 0.2C 일 때, 30°C와 40°C의 온도에서 평탄 구간이 약 3.1 V로 비슷한 값을 나타내고, 30°C에서의 초기 방전 용량은 20 mAh g<sup>-1</sup>, 40°C에서 42 mAh g<sup>-1</sup>, 50°C에서 80.1 mAh g<sup>-1</sup>을 보인다. 온도가 증가할수록 방전 용량이 증가하는 것은 Fig. 2b에서와 같이 이온 전도도가 온도에 따라 증가하기 때문이다. Fig. 4c와 Fig. 4d는 온도와 전류 밀도에 따른 복합 고분자 전지의 수명 특성 보여주고 있다. 30°C에서는 사이클에 따른 방전용량이 조금씩 증가하는 것을 알 수 있으며 40°C와 50°C에서는 방전 용량도 증가하며 대체적으로 30사이클까지 안정적인 수명 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질이 온도가 증가할수록 이온의 이동이 용이해지고 계면저항이 감소하기 때문인 것으로 보인다.

## 결론

본 연구에서는 Poly(ethylene oxide)-lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI) 복합 고분자 전해질을 블렌딩-가교 법으로 제조하였으며 온도에 따른 열적 전기화학적 특성을 조사하였다. PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질은 TGA분석을 통해 300°C 이상까지 우수한 열적 안정성을 지니며 LSV분석에서는 5 V 이상의 전기화학적 안정성을 지니고 있음을 확인할 수 있었다. 이로 인해 안정성이 우수한 리튬 고분자 전지에 적용하기에 적합한 전해질을 알 수 있다. 하지만 상온에서 이온전도도가 10<sup>-6</sup> S cm<sup>-1</sup>으로 낮아 전지가 상온에서 높은 전기화학적 성능을 기대하기는 어렵다. 50°C에서는 10<sup>-5</sup> S cm<sup>-1</sup> 이상의 이온전도도 값을 가지므로 전지를 50°C에서 구동시켰을 때 우수한 용량을 나타낼 것으로 예상되며 실질적으로 Li/SPE/LiFePO<sub>4</sub> 전지를 구성하여 50°C에서 테스트하였을 때 0.1C는 113 mAh g<sup>-1</sup>, 0.2C는 80.1 mAh g<sup>-1</sup>의 초기 용량을 나타내었다. 따라서 PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI 복합 고분자 전해질을 적용한 리튬 고분자 이차전지는 적당히 높은 온도(50°C)에서 구동되어야 우수한 안정성과 전기화학적 특성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 2015년도 청주대학교 특별연구과제(20150301)의 지원에 의하여 연구되었음. 연구를 도와 주신 독일 KIT의 Stefano Passerini 교수님, 김국태 박사님, 울산과학기술원 최현지 연구원, 김영식 교수님께 감사 드립니다.

## 참고문헌

1. J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, and S. Passerini, 'Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives' *ChemSusChem*, **8**, 2154 (2015).
2. D. H. Kim and S. W. Ryu, 'Synthesis and physicochemical properties of branched solid polymer electrolytes containing ethylene carbonate group' *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **18**, 150 (2015).
3. M. Wetjen, G. T. Kim, M. Joost, G. B. Appetecchi, M. Winter, and S. Passerini, 'Thermal and electrochemical properties of PEO-LiTFSI-Pyr<sub>14</sub>TFSI-based composite cathodes, incorporating 4 V-class cathode active materials' *J. Power Sources*, **246**, 846 (2014).
4. J. H. Shin, W. A. Henderson, C. Tizzani, S. Passerini, S. S. Jeong, and K. W. Kim, 'Characterization of Solvent-Free

- Polymer Electrolytes Consisting of Ternary PEO-LiTFSI-PYR<sub>4</sub>TFSI' *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1649 (2006).
5. G. B. Appetecchi, M. Carewska, F. Alessandrini, P. P. Prosini, and S. Passerini, 'Characterization of PEO-based composite cathodes. I. Morphological, thermal, mechanical, and electrical properties' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 451 (2000).
  6. J. K. Kim, L. Niedzicki, J. Scheers, C. R. Shin, D. H. Lim, W. Wiczonek, P. Johansson, J. H. Ahn, A. Matic, and P. Jacobsson, 'Characterization of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-based polymer electrolytes for high safety lithium batteries' *J. Power Sources*, **224**, 93 (2013).
  7. G. B. Appetecchi, M. Montanino, D. Zane, M. Carewska, F. Alessandrini, and S. Passerini, 'Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids' *Electrochim. Acta*, **54**, 1325 (2009).
  8. P. D. S. Claire, 'Degradation of PEO in the solid state: a theoretical kinetic model' *Macromolecules*, **42**, 3469 (2009).
  9. G. B. Appetecchi, J. Hassoun, B. Scrosati, F. Croce, F. Cassel, and M. Salomon, 'Hot-pressed, solvent-free, nanocomposite, PEO-based electrolyte membranes: II. All solid-state Li/LiFePO<sub>4</sub> polymer batteries' *J. Power Sources*, **124**, 246, (2003).
  10. J. K. Kim, D. H. Lim, J. Scheers, J. Pitawala, S. Wilken, P. Johansson, J.H. Ahn, A. Matic, and P. Jacobsson, 'Properties of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide based electrolytes as a function of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide doping' *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **14**, 92 (2011).
  11. Y. J. Lim, H. W. Kim, S. S. Lee, H. J. Kim, J. K. Kim, Y. G. Jung, and Y. Kim, 'Ceramic-based composite solid electrolyte for lithium-ion batteries' *ChemPlusChem*, **80**, 1100 (2015).
  12. P. P. Prosini, M. Carewska, F. Alessandrino, and S. Passerini, 'The two-phase battery concept: a new strategy for high performance lithium polymer batteries' *J. Power Sources*, **97-98**, 786 (2001).
  13. S. Matsui, T. Muranaga, H. Higobashi, S. Inoue, and T. Sakai, 'Liquid-free rechargeable Li polymer battery' *J. Power Sources*, **97**, 772 (2001).
  14. A. Lahiri, N. Borisenko, A. Borodin, M. Olschewski, and F. Endres, 'Characterisation of the solid electrolyte interface during lithiation/delithiation of germanium in an ionic liquid' *PhysChemChemPhys.*, **18**, 5630 (2016).
  15. Y. H. Kim, G. Cheruvally, J. W. Choi, J. H. Ahn, K. W. Kim, H. J. Ahn, D. S. Choi, and C. E. Song, 'Electrochemical properties of PEO-based polymer electrolytes blended with different room temperature ionic liquids' *Macromol. Symp.*, **249-250**, 183 (2007).