

리튬이온 2차전지용 분리막

이 영 무* · 이 창 현* · 박 호 범* · 임 지 원** · 하 성 용*** · 강 종 석**** · 남 상 용†
경상대학교 고분자공학과, 공학연구원, *한양대학교 공과대학 응용화학공학부 국가지정분리막연구실,
한남대학교 화학공학과, * (주)에어레인, ****한국과학기술정보연구원
(2004년 12월 1일 접수, 2004년 12월 20일 채택)

Separators for Li-Ion Secondary Batteries

Young Moo Lee*, Chang Hyun Lee*, Ho Bum Park*, Ji Won Rhim**, Seong Yong Ha***,
Jong Seok Kang****, and Sang Yong Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*National Research Laboratory for Membrane, School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

***Airrane Co. Ltd, 217-2, Shinsung-dong, Yusung-gu, Daejeon 305-805, Korea

****Technology Information Analysis Dept., Korea Institute of Science and Technology Information(KISTI), 206-9
Cheongnyangni-dong, Seoul 130-742, Korea

(Received December 1, 2004, Accepted December 20, 2004)

요 약: 고분자 분리막 기술은 리튬이온전지나 리튬폴리머전지와 같은 리튬이차전지의 성능을 좌우할 정도로 중요한 요소기술이다. 본 논문에서는 지금까지 개발되어 사용되고 있는 다양한 고분자 분리막의 특징 및 기술동향에 대하여 기술하고, 보다 적합한 분리막의 요건을 만족시키기 위한 고분자물질의 판단기준을, 특히 안정성 측면에서 살펴보고자 한다. 또한 실제 리튬이온전지용 분리막을 제조하기 위한 제조공정을 통해 고분자재질의 특징과 관련한 적용성의 여부를 판단코자 하며, 제조된 분리막에 대한 실용화 가능성을 판단하기 위한 분리막의 물리적 요구치 및 측정법에 대하여 기술코자 한다.

Abstract: The polymeric membrane, a component of battery devices such as Li-ion battery (LIB) and Li-polymer battery (LPB), is a typical material in which the carrier mobility dominates the battery performance. In this paper, the state-of-the-art of membranes for secondary battery is described in terms of membrane properties. Several prerequisites, which are related to stability of battery devices, are discussed to design and prepare suitable polymeric membranes. In addition, physical requirements of membranes and their measurement methods are described to develop applicable polymeric membranes in membrane preparation processes.

Keywords: li-ion battery, li-polymer battery, membrane, polymer electrolyte, shutdown property

1. 서 론

축전지는 일반적으로 다른 극성을 갖는 두 쌍의 전극과 전해질로 구성되며, 이때 사용되는 전해질로는

대개 산성 및 알칼리 전해질이 사용된다. 전형적인 산성전해질을 사용하는 전지로는 자동차용으로 사용되는 황산을 전해질로 사용하는 납축전지를 들 수 있다. 충전지(rechargeable battery)로는 니켈-아연[1], 아연-요오드[2], 니켈-카드뮴, 수은-아연과 같은 이차전지 등을 들 수 있다.

†주저자(e-mail : walden@gsnu.ac.kr)

Table 1. 주요 2차전지의 특성 및 구성재료

특성	Ni/Cd 전지	Ni/MH 전지	LIB	LIPB	LPB
양극활물질	NiOOH	NiOOH	LiMn ₂ O ₄ LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄ LiCoO ₂	유기머캡탄 칼코겐 화합물
음극활물질	Cd	MH	Carbon	Carbon	Li-metal
전해액	KOH/H ₂ O	KOH/H ₂ O	LiX/organic solvent	LiX/organic solvent	LiX/organic solvent
작동전압(V)	1.2	1.2	3.6	3.6	2.0-3.6
중량에너지밀도(Wh/kg)		65	120	100	>200
체적에너지밀도(Wh/L)	160	240	280	220	
수명(회)	1,000	1,000	1,200	1,000	>200
자기방전율(%/월)		20-25	<10	<<10	<<10
환경오염물질함유	Yes	Yes	No	No	No
제조단가(\$/Wh)			3-5	1-2	1-2
주요생산업체	Sanyo Toshiba	Matsushita, Sanyo Toshiba	Sanyo, Sony Matsushita	Valence Ultralife	

* http://www.kkpc.re.kr/powergraphy/Li_Battery.htm

현재 시장점유율 1위를 확보하고 있는 일본의 소니(Sony)사에 의해, 1991년 최초의 상업용 리튬이온전지(Li-ion battery)의 개발에 성공한 이래, 충방전 가능한 고용량, 고출력, 장시간 운전 가능한 이차전지 개발의 요구가 전자기기, 휴대용 컴퓨터, 휴대전화 등의 확산과 더불어 급격히 증가하고 있다. 리튬이온전지는 매우 작은 원자반경과 상당히 큰 표준 환원전위(-3.0401 V vs. NHE)를 갖는 리튬의 산화물로 이루어진 양극과 탄소재질의 음극이, 고분자재질의 분리막과 리튬염으로 구성된 액상 및 고상의 전해질에 의해 분리되어 구성되며, 화학적 에너지를 고용량의 전기에너지로 전환시키는 에너지 시스템을 의미한다. 평균적인 리튬이온전지의 방전전압은 3.6 V이며, 에너지밀도 300 Wh/dm³, 비에너지 120-140 Wh/kg이다. 리튬이온전지의 에너지밀도와 비에너지는 니켈-카드뮴 전지(90-160 Wh/dm³, 50-70 Wh/kg)보다 높으며, 1000-1200 사이클 이상의 장시간 수명특성, 최소 자가방전 (월당 10% 미만)의 특성을 나타낸다. Table 1은 주요 2차 전지의 특성 및 2차 전지를 구성하는 재료의 예들을 보여준다. 최근 이러한 리튬이온전지의 응용은 의료용 기기, 센서, SRAM/DRAM의 보조동력, 전기자동차 및 휴대용 통신기기 등과 같은 다양한 목적으로 사용된다[3]. 또한 태양전지시스템, 위성용 초정밀전자기기의 지속형 전원이나 태양전지의 shadowing problem에 대한 해결책으로 많은 관심을 받고 있다[4]. Fig. 1은 이와 같은 리

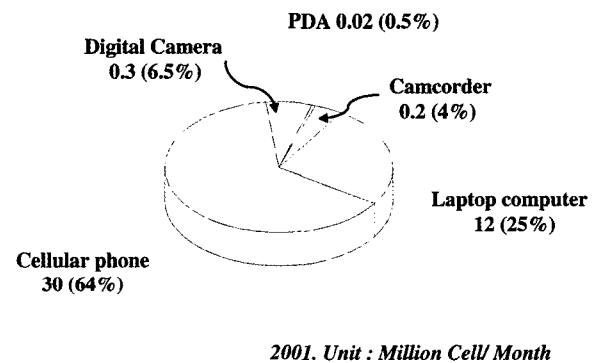


Fig. 1. 이차전지 용도별 시장형성현황.

튬이온전지의 다양한 용도별 응용을 보여준다. 많은 장점을 내재한 리튬이온전지의 주요 연구는 현재 안정성 문제에 대한 고려로 초점이 맞춰진다[5]. 리튬이온은 리튬금속보다는 덜 반응성이 있고 리튬이온 전지내 단락(short-circuit)시 부반응 및 급격한 발열반응의 가능성을 상당부분 해소시킬 수 있다. 또한 퓨즈나 positive temperature 계수를 갖는 부품 역시 과전류 및 과전압시 온도상승에 따른 부품의 용융에 의해 회로를 보호하여 안정성을 높이는 작용을 한다.

리튬이온전지의 개회로전압(open circuit voltage)은 TiO₂, MnO₂, V₃O₈, CoO₂의 리튬산화물인 양극재료에 의존한다[6]. 이 양극물질은 높은 사이클특성을 나타낸다. 이러한 양극물질과 함께 고체상의 이차전지의 개발에 있어 중요한 부분을 차지하고 있는 것이 전해질

분야이다[7]. 고분자 전해질은 분리막 기능을 수행하는 고분자물질에 LiAsF_6 , LiClO_4 , LiAlO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 LiPF_6 와 같은 리튬염이 직접 도입(고체고분자 전해질)되거나 유기용매와 함께 혼합(제 3세대 고분자 전해질 또는 겔상 고분자 전해질, Gel polymer electrolyte; GPE)되어 있으며, 수많은 고분자 재료에 대한 연구가 보다 적절한 성능을 나타내기 위해 시도되어져 왔다[8,9]. Ciemiecki와 Auburn의 연구는 리튬염의 전기화학적 산화반응에 대한 안정성의 순서를 제시하였다[10].:



리튬이차전지에서 분리막은 다른 극성을 갖는 한 쌍의 양극과 음극의 직접적인 접촉을 막음과 동시에, 많은 양의 전해질 담지 부피를 갖고, 리튬이온을 자유롭게 이동시키되, 다른 극성을 갖는 전극의 브릿지를 막도록 활성물질의 이동을 막는 역할을 수행한다[11,12]. 대부분의 리튬이온전지에서 사용되는 고분자재료의 분리막은 폴리에틸렌(PE, Tonen)과 폴리프로필렌(PP, Celgard)와 같은 단일 올레핀이나 올레핀 복합체나, 폴리아미드(PA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGA), 폴리테트라플로로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF) 및 폴리비닐알콜(PVC) 등으로 이루어진 부직포나 고분자막으로 제조된다. 주로 접착이나 고온용접법으로 제조된 fabrics 물질은 그 재료, 길이 및 직경 및 기타 성질 등에 의해 분리막 성능에 영향을 미치므로 각각의 전지는 최적의 조건을 만족하여야만 한다. 그러나 불행히도, 고분자 전해질은 형질 전환이 없는 그 자체만으로는 낮은 사이클 특성을 가지며, 낮은 기계적 물성을 나타낸다[13]. 이 문제는 준투과성 다공성막을 사용함에 의해 해결될 수 있다. 이를 통해 전지의 기계적 및 전기적 안정성을 상당히 향상시킬 수 있다.

리튬이온전지용 분리막이 전지에서 차지하는 비중은 4-5% 정도이며, 분리막 기술은 리튬이온전지의 다른 재료기술과는 달리 독과점 현상이 두드러지게 나타난다. 특히, 2002년 말까지 세계적으로 일본업체 및 독일 Cellgard 이외의 생산업체가 없을 정도로 높은 기술력을 요하는 요소기술이다. 일본의 아사리카세이공업(旭化成工業)이 51.6%로 절반 이상의 점유율을 차지하

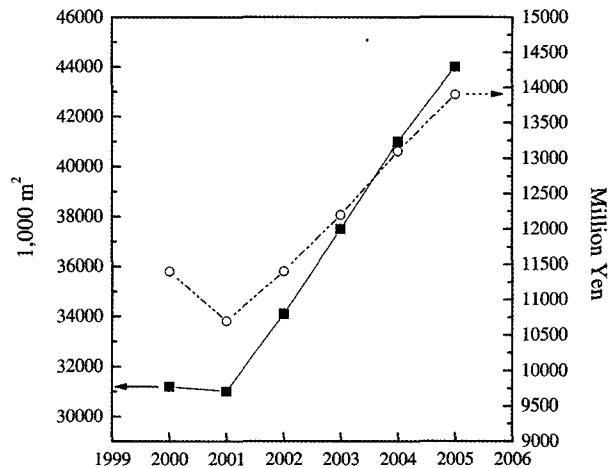


Fig. 2. 일본업체의 리튬이온전지용 분리막 판매현황. (* CMC, 2002)

고 있고, 도넨(東燃)타필즈가 37.1%로 두 업체에 대한 시장점유율이 88.7%에 이르고 있다. Fig. 2는 일본업체의 리튬이온전지용 분리막 판매의 최근 현황 및 예측치를 보여준다.

2. 본 론

2.1. 기술동향

이차전지용 분리막 기술은 주로 고분자 전해질 기술과 함께 발달되어져 왔다. 실제로 제 1세대 고분자 전해질 기술은 1980년대 초에 사용되어지던 기술로, 분리막으로서 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에틸렌이민, 폴리에테르술폰, 폴리비닐아세테이트와 같은 선형 고분자에, 직접 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 와 같은 리튬염을 도입시킨 형태로, 고분자물질은 분리막이자 동시에 전해질의 역할을 수행했다. 이때, 리튬염은 고분자 모체와 약한 공유결합을 갖으며, 고분자사슬의 편재 분절운동(local segmental motion)에 의해 리튬이온이 전달된다[14,15]. 제 1세대 고분자 전해질은 상온에서 10^{-6} S/cm 이하의 낮은 이온전도도 및 분리막-전해질의 기능을 수행하는 고분자물질과 전극간에 높은 계면저항을 가지며, 이를 해결기 위해 무정형 고분자가 요구되는 단점을 가졌지만, 염에 대한 우수한 해리능과 유기용매를 사용하지 않는 형태라는 점에서 장점을 가졌다. 또한, 높은 화학적, 전기화학적 안정성과 높은 기계적 물성을 가지며, 음극에서의 리튬 추출을 최소화할 수 있었다.

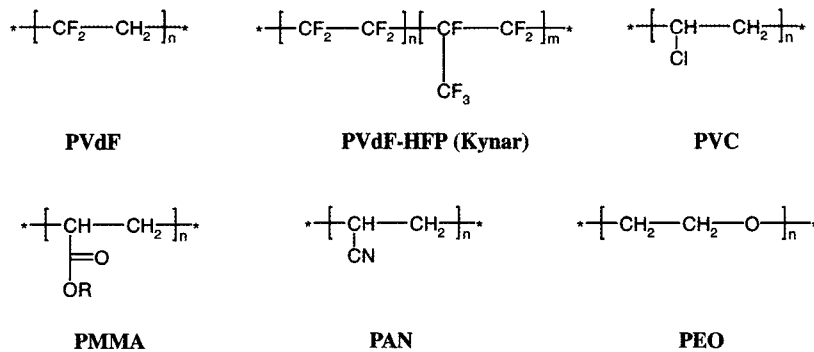


Fig. 3. 전해질과 세퍼레이터의 역할을 동시에 수행하는 겔화된 고분자 전해질의 예.

제 2세대 고분자 전해질 및 분리막 기술은 1980년대 말 이래 사용되어져 오고 있는 기술로, 주로 PEO에 기초한 그래프트 고분자(또는 comb-type polymer)나 가교고분자, 그 밖에 랜덤 또는 블록 공중합체와 같은 변형된 고분자에, 리튬염이 도입된 형태이다. 여기서, 에틸렌 옥사이드(EO) 단위체 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}-$)는 리튬염의 해리에 대해 적합한 환경을 제공하지만 준결정성 구조를 가지므로 복합체의 용융온도 (대략 60°C) 이하에서는 낮은 이온전도도를 가지나 용융온도 이상에서는 비교적 높은 이온전도도를 나타낸다[16-18]. 그러나, 고온에서는 결정화도가 감소하게 되어 낮은 치수 안정성 및 물성을 나타내게 된다. 이러한 면에서 고분자 기질의 가교는 물리적 안정성을 유지함과 동시에 고분자사슬의 결정화를 방해하여 이온전도도를 확보하기 위한 일반적인 방법이다. 이 경우, 가교도에 따라 물리적 강도는 상승하지만, 고분자사슬의 이동성 감소로 인해 전도도가 감소하게 된다. 이러한 전도도 감소를 극복하기 위해서 무기 비전도성 첨가제를 첨가하는 방법들이 연구되었고, 그 결과 용융점 이하에서 상당한 이온전도도 향상과 lithium transference number의 상승이 관찰되었다[19-22]. 제 2세대 고분자전해질에 사용되는 리튬염으로는 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등이 있으며, 제 1세대 고분자전해질에 비해 상온전도도가 비교적 높으며($>10^{-5}$ S/cm), 역시 유기 용매를 사용하지 않는다는 특징을 갖는다. 그러나 용매가 함유되지 않은 고분자 전해질은 리튬이온이 EO 단위에 있는 에테르기의 산소에 강하게 구속되어 다소 낮은 전도도를 나타내게 된다.

1990년대 초부터 개발된 제 3세대 고분자 전해질은 주로 고분자 기질에 리튬염과 함께 유기용매가 도입된 일종의 겔(리튬폴리머전지; LIPB)이나 용액 형태(리튬

이온전지; LIB)로, 이온전도도가 현저히 개선되었다($>10^{-5}$ S/cm). 제 3세대에는 기존의 사용되어져 왔던 PEO계 고분자 대신 PE 및 PP를 포함하는 Fig. 3과 같은 다양한 고분자 분리막이 사용되어졌다. 그러나 실제 응용에 있어서는 전해액으로 유기용매를 사용하지 않고, 유기용매와의 반응성이 낮은 저가의 PE 또는 PP계 수지가 이용되는 것이 많으며, 이외의 재질에 대해서는 리튬이온전지용 세퍼레이터로 현시점까지는 아직 실용화에 이르지 못하였다. 앞서 언급한 고분자 분리막에 에틸렌 카보네이트(EC)와 프로필렌 카보네이트(PC)와 같은 주로 카보네이트계 용매나 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸에테르(DME) 등의 유기용매의 도입은 상온전도도의 향상을 가져왔지만, 그로 인한 기계적 물성은 다소 약해졌으며, 전극부식 및 안정성의 문제가 발생했다. 제 3세대 고분자 전해질에 사용되는 리튬염으로는 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 등이 있다.

2.2. 리튬이차전지용 분리막의 요구조건

리튬이차전지용 분리막은 다음과 같은 다양한 요구조건을 만족하여야 한다.;

- 작동온도에서의 높은 이온투과도 및 낮은 전기적 저항 ($>10^{-3} \sim 10^{-4}$ S/cm)
- 다량의 전해질 용액 담지능 및 전해액에 대한 젖음성
- 양극과 음극에 대한 전기적인 절연체
- 전해질 용액에 대한 화학적인 안정성
- 전기화학적 안정성(Electrochemical window > 4.5 V vs. Li)
- 전지 조립 및 사용시 충분한 물리적, 기계적 강도
- 전극과의 친화성

- 높은 가공도
- 고용량화를 위해 고밀도 충전이 가능하기 위한 얇은 막 두께
- Shutdown 특성 (또는 meltdown 특성)
- 박막화 가능하여 고용량화시 전지 케이스 내로 고밀도 충전 가능

높은 리튬이온에 대한 투과도 및 전도도 확보를 위해서 분리막은 대개 일정한 기공크기를 갖는 다공질로 구성된다. 수십 nm의 기공(기공도 : 38~55%)은 충방전 중의 전해액에 존재하는 리튬이온들을 통과시키는 역할과 함께 전극과의 우수한 접착력 및 높은 치수안정성을 확보하는 역할을 한다. 이를 위해 기공크기의 균일성과 충분한 기계적 강도가 우선적으로 확보되어야만 한다. 더해서, shutdown 특성이란, 충전된 전지의 단락시, 양극과 음극의 전위차가 급격히 좁혀져 발열반응이 일어나며 전해액이 분해되며 메탄, 수소, 이산화탄소 등의 가스가 발생하며 폭발이 일어날 가능성이 있는데, 이 경우 분리막이 용융되어 다공성 기공을 막아 전류의 흐름을 지연시키고 전지반응 및 발열반응을 중지시킴으로써 안정성을 확보하는 특성을 말한다.

리튬이차전지에서 분리막은 고분자재료의 미세다공성 평막으로, 다양한 금속산화물이나 금속황화물을 포함하는 양극활물질상에서 화학적 및 전기화학적으로 안정적이어야 한다. 미세다공성막의 이온전도도는 분리막의 기공에 충전된 전해질의 저항을 의미하며, 분리막으로 사용되는 고분자막의 기공도(porosity), 기공의 굴곡도(tortuosity), 전해질의 고유저항, 고분자막의 두께 및 전해질에 의한 젖음도 등에 의해 변화될 수 있다[23]. 전해질의 고유저항에 대한 고분자분리막의 저항의 비는 McMullin Number(N_M)이라 하며, 전지에서 이온성 물질전달이나 분리막을 가로지르는 IR drop에 의한 전압감소와 같은 전지성능에 대한 분리막의 영향을 예측하는데 사용된다[24]. 리튬이차전지용 분리막은 그 미세기공의 크기가 충분히 작아서 침상돌기 리튬(dendritic lithium)의 투과를 막을 수 있어야 한다. 반면에 불균일한 전류분포로 인해 낮은 기공도는 침상돌기 형성을 야기하는 요소가 될 수 있다. 분리막의 저항은 기공의 굴곡도가 증가함에 따라 증가하는 반면에, 분리막을 통한 침상돌기 리튬의 성장은 상대적으로 높은 굴곡도에 의해 해결될 수 있다.

리튬이차전지에 사용되는 기존의 분리막은 PE 및

PP나 이들을 혼합한 형태로 구성된 미세다공성 폴리올레핀 분리막이 사용되고 있으나, 낮은 극성으로 인해 에틸렌 카보네이트나 프로필렌 카보네이트와 같은 극성전해질용매에 대한 낮은 젖음성 문제를 안고 있다. 따라서, 많은 연구들은 극성액체전해질과 혼화성이 우수하며, 동시에 전극재료에 대한 물리적, 화학적 안정성이 뛰어나 대체 분리막 개발에 초점을 두고 있다.

2.3. 리튬이온전지용 분리막의 제조

리튬이온전지용 분리막은 리튬이온전지의 중요한 요소기술 중의 하나로, 분리막을 통한 이온의 이동성(mobility)이 전체 전지의 성능을 좌우할 수 있다[25]. 리튬이온전지용 분리막은 대개의 경우 사용목적에 따라 대개 10-30 μm 의 두께와 0.1-1 μm 의 기공크기를 갖는 폴리올레핀계 고분자로 구성된다. 기공은 각각 서로 연결되어 있으며, 전해액으로 채워져 있어, 전하를 띤 이온입자에 대한 전도성이 부여된다. 이때 기공구조가 복잡하게 얽힌 경로라 할지라도 높은 이온 이동성을 갖는 경우, 높은 전지성능이 관찰된다.

따라서, 기공구조 내에서 높은 확산도(diffusivity)를 확보하기 위해서는 (1) 많은 전해액을 채울 수 있는 높은 기공도(porosity), (2) 전하를 띤 이온입자(eg. 리튬이온)의 이동에 용이한 연속된 기공구조, (3) 일정한 리튬이온 확산계수를 나타내는 균일한 기공크기분포와 같은 물리적 인자들을 최적화시켜야 한다[26]. 기공도 및 연속된 기공구조는 때론 전도도의 향상과정과 모순되는 전하전달반응을 억제하는 것과 관련된 리튬이온전지의 안정성과 관계하여 고려되어야 한다[23]. 기하학적인 균일성은 전지의 충방전 반응의 사이클 특성과 관계한다. 미세다공성 분리막 성능을 평가하는 방법은 (1) 리튬이온에 대한 전기화학적 전도도 측정 및 리튬이온의 확산거동(carrier migration mechanism)을 관찰하기 위한 NMR spin-echo signal decay을 통한 운반체 이동(carrier migration)[27-29], (2) 가스흡착이나 가스투과에 기초한 기공도 및 기공크기분포에 의한 기공기하학(porous geometry)이 있다.

리튬이온전지용 분리막의 연구는 수 \AA 에서 수 μm 범위의 기공크기를 갖는 미세다공성 고분자박막을 제조하는데 초점을 맞추고 있다. 이러한 미세다공성막을 제조하기 위한 기술로는 용매 침적법(solvent precipitation), 응고법(coagulation), 에멀전법(oil-in-water/ water-

Table 2. 미세기공을 갖는 고분자에 대한 미세기공을 갖지 않는 열가소성 필름

	Cellular film	Non-cellular film		
	PPA-M ^a	PPA-M	Polycarbonate ^b	Polysulfone ^b
Density (g/cm ³)	0.5-1.0	1.35	1.2	1.25
Tensile strength (psi)	5000-10000	14,000	8600	9500
Elongation (%)	100-150	50-100	85-105	64-100
Tearing strength (g/mil)	8-15	6-10	20-25	9-12
Dielectric constant (10 ³ cps)	1.5-2.8	3.4	3.0	3.1
Dielectric strength (kV/mil)	0.5-3.0	3-5	1.5	2.5-7.5
Resistance to heat (°F)	525	525	270	350

^a PPA : poly(parabanic acid 1,3-imidazolidene-2,4,5-trione), ^b Properties from Modern Plastics Encyclopedia, 1974-1975.

Table 3. 대표적인 Celgard 세퍼레이터막

Structure	Celgard #2400		Celgard #2402	Celgard #2300
	Single layer PP	Single Layer PE	PE/PP Bi-layer	PP/PE/PP Triple-layer
Thickness (μm)	25	25	25	25
Porosity (%)	38	38	38	38
Gurley (sec-in2)	35	37	17	25
Puncture strength (g)	380	310	490(PP), 300(PE)	480

in-oil emulsion), 상전이법(phase separation), 공기나 액체를 포함하는 마이크로캡슐의 부가 등의 습식법과 고온 연신에 의한 건식법을 들 수 있다[30]. 이 중 용매 침적법은 얇은 박막에 미세기공을 도입시키기 위해 일반적으로 사용되는 방법으로, 분리막으로 사용될 열가소성 및 열경화성 고분자를 용매에 녹인 후, 용매에 비해 덜 휘발성이 갖는 일정량의 난용매와 혼합한 후, 박막을 형성하고, 이후 용매를 즉시 증발시켜, 난용매에 의해 미세기공을 형성하거나, 고분자 용액을 이용하여 박막을 형성한 후, 난용매에 노출시켜 용매의 농도를 희석하고 용매교환시켜 상전이스키는 방법을 통해 기공을 형성시킨다. 또한 대체 고분자 분리막으로 많은 연구가 이루어지고 있는 소재인 다공성 PVdF막은 일반적으로 비용매 응집조에서 용매교환을 통한 상전이법에 의해 제조된다. Table 2에서는 습식법으로 제조된 미세기공을 갖는 고분자에 대한 미세기공을 갖지 않는 고분자 및 다른 엔지니어링 플라스틱에 대한 물성을 비교하였다. 이후, 제조된 미세다공성 고분자막을 리튬염이 포함된 유기용매에 투입시키므로 전해질이 제조된다.

건식법은 습식법과 마찬가지로, 주로 PE나 PP와 같은 폴리올레핀계 고분자를 용융하고, 결정성 고분자물

질을 용융압출하여 흐름 성형 분리막을 제조하고, 결정화 열처리하고, 저온에서 연신에 의해 미세기공의 초기 시트를 형성하고, 계속 당겨 고온에서 연신에 의해 미세기공을 형성한다. 건식법의 경우, 결정성을 지닌 폴리올레핀 고분자라면 어떤 종류라도 적용 가능하다. 건식법은 용융압출 공정에서 폭 넓은 원판을 제조하는 것이 가능하고, 이후 결정화 열처리, 연신 공정도 연속화에 의해 양산이 가능하기에, 화학처리를 하지 않는 건식법의 최대 특징과 함께 대량생산이 가능하다. 또한 공정이 습식법에 비해 간단하고, 원료에 대한 제품의 비율이 좋다는 장점을 가지고 있다. 건식법으로 제조된 상용화된 분리막(Hoechst celense Corp.)의 대표적인 물성을 Table 3에 기술하였다.

2.4. 분리막의 물리적 특성

분리막에 요구되는 기본물성을 물리적 변수로 기술하면, 두께, 통기도(Gurley), 전기적 특성, 기계적 강도 등을 들 수 있다. 우선 두께면에서 현재 요구되는 분리막의 두께는 약 25 μm가 일반적이고, 전지의 용도, 제조공정 상의 요구에 의해 약간 두꺼운 것도 요구되는 경우도 있다. 단층 분리막으로 제조 가능한 두께는 대략 7-40 μm이며, 이것을 초과하는 두께는 다층으로

중첩되지만, 부직포를 적층하여 사용한다. 이때 분리막의 두께는 침파강도(puncture strength)와 같은 기계적 강도 및 전지 성능에 영향을 미친다.

분리막의 통기도의 경우, 일정 압력, 측정면적과 같은 일정 조건하에서 임의로 규정된 공기량의 통과시간을 나타내는 것으로, Gurley 값으로 명시한다. 전지 성능에 영향을 미치는 분리막의 특성으로는 분리막의 두께, 막의 구조, 기공도, 기공의 크기 등이 있지만, 통기도는 쉽게 측정 가능하며, 전지 성능과 비교적 연결되기 쉽기 때문에 자주 사용되는 변수이다. 표준값으로는 ASTM 측정법으로 30초 전후 정도이며, JIS 방법으로는 750초가 이용되고 있다.

분리막의 전기적 특성은 기본적으로 절연체이며, 전해액이 함침된 상태에서 전기저항이 가능한 작은 것이 바람직하다. 전기 저항이 높으면 방전 용량 등 전지 특성에 영향을 미친다. 전기 저항의 측정은 전해액에 의해 변하지만, 리튬염을 함유한 PC/DME 용매상에서 수 Lcm^2 정도이다.

전지 제조공정에 큰 영향을 미치는 분리막의 기계적 물성은 길이방향 및 직각 방향의 인장강도와 두께 방향의 침파강도의 두 가지 강도로 측정된다. 특히 분리막은 습식법과 건식법으로 연신한 후에 미세기공을 형성하기 때문에 연신방향의 강도는 매우 높다. 즉, 25 μm 두께의 분리막이 갖는 길이방향 인장강도는 1,000 kg/cm^2 이상이 된다. 1축 연신의 경우 직각방향의 강도가 작고, 길이방향의 1/10 정도로 되지만, 2축 연신한 경우 직각방향에서도 길이방향과 같은 강도가 얻어진다. 상당한 충격적인 하중이 가해지지 않는 한, 현재 상용화된 올레핀계 분리막의 인장강도는 전지 제조에 충분한 강도를 갖는다. 침파강도는 전극 형성시, 양극과 음극의 표면상태에 따라 분리막에 미세한 입자가 잠식되어 불량이 발생하게 되므로 새롭게 요구되는 특성이다. 침파강도는 통상 인장 시험기에 송곳을 장착하고, 볼트에 느슨하기 않도록 당긴 분리막에 일정속도로 떨어지도록 한다. 이때 응력-변형 곡선을 기록하고, 최대값을 침파강도로 하고, 곡선의 면적을 변형에너지로 평가한다. 침파강도는 전극판의 표면 거칠기와 관련있고, 전극이 어떤 재료를 이용하는가에 따라 요구되는 값이 크게 달라진다. 예를 들어 탄소재료가 입자가 작고 각이 없으면 침파강도는 낮은 값으로 충분한 반면, 입자가 크고 각이 날카로운 재료는 높은 강도가 요구된다. 이 값이 높을수록 분리막이 원인이 되

는 내부단락 불량률을 억제하는 것이 가능하다.

2.5. 전지의 안정성과 관련된 분리막의 영향

리튬이차전지에 요구되는 안정성은 매우 엄격하여, 몇 개의 안전장치가 구비되어야 한다. 이 중 분리막은 전극재료를 격리시키는 본래의 기능 이외에 외부단락으로 대전류가 흐를 때 미세기공을 막아 전지회로를 차단하는 안전장치로서의 중요한 기능을 수행한다. 미세다공을 막아 회로를 차단하는 기능인 shutdown 특성은 수많은 분리막에 대한 요구 항목 중 중요한 위치를 차지하고 있다. shutdown 특성에 영향을 미치는 변수 중 가장 중요한 것은 재질의 선택이다. 즉, 용융점이 약 125°C인 PE와 약 158°C인 PP는 외부단락으로 대전류가 흐를 때 발생하는 열로 미세다공성막이 녹아서 닫히는 온도(peak temperature)가 다르다. shutdown이 조기에 일어나는 쪽이 미세기공을 폐쇄하여 전지내 온도 상승을 억제하기 때문에, 현재 리튬이온전지의 분리막 소재는 주로 PE를 이용하는 것이 많다. 또 전지 설계에 따라 PE와 PP를 음극 및 양극용 분리막 소재로 각각 사용하기도 한다. 기공크기 및 기공도, 기공구조 등도 shutdown 특성에 영향을 미치지만, 아직까지 그 영향을 정량화한 자료는 발표되지 않고 있다. 외부 단락에 대한 안정성에 대해서 분리막의 shutdown 특성과 함께 shutdown 후에 온도가 상승할 때 분리막의 형상 유지력도 중요한 항목이다. shutdown이 완벽하게 일어나면 이후 잔류 전류는 0 A가 되지만, 이것은 매우 어려우며 온도가 일반적으로 overshoot한다. 특히 외부 단락 현상에서 이 반응은 단시간내에 일어나므로 내부의 온도상승이 상당히 진전된다. 용융 이상의 온도에서 막 형태를 유지하는 것은 이런 의미에서 매우 중요하며, 매우 빨리 막형상이 손실될 경우 전극의 직접 접촉을 유발하기 때문에 위험한 상태가 된다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 PE와 PP를 중첩하여 각각의 특성을 잘 발휘토록 한 분리막이 개발되었고, 최근 박막화 기술문제를 해결함으로 상품화되었다[31-35]. 이러한 다층 분리막은 PE를 PP로 감싼 3층 샌드위치 구조이며, shutdown 특성, 형상 유지력 및 침파강도도 개선되었다. 이러한 중첩된 분리막 외에도 PP 필름에 PE를 분산시키거나 고밀도폴리에틸렌(HDPE)와 초고질량폴리에틸렌(UHMWPE)을 브랜드 시킨 분리막[5]도 개발되었으며, 최근 분리막 성능의

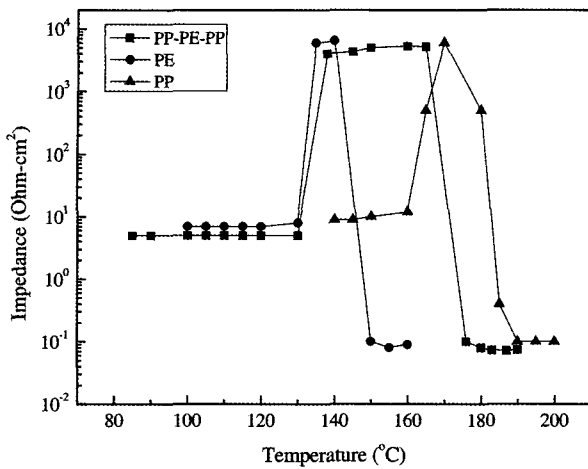


Fig. 4. 볼트셀법에 의한 세퍼레이터의 shutdown 특성.

진보는 괄목할 만 하다.

분리막의 shutdown 특성을 측정하는 방법으로는, 온도 상승시 저항값 및 통기도를 측정하는 볼트셀법[16]과 실제 전지 조합시 외부 단락이나 외부로부터의 강제적인 전압 인가에 의한 전류 및 온도변화를 측정하는 방법인 단락 시뮬레이션 방법[33]들이 있다. 볼트셀법이란 분리막을 전극 사이에 끼워 간단한 셀을 구성한 후, 승온하여 그에 따른 분리막의 저항값을 측정하는 방법으로, 전극재료로는 니켈판 또는 백금판들이 사용된다. 또한 전기적 저항을 측정하는 방법 외에 통기도를 측정하는 방법도 사용된다. Fig. 4에서는 PE, PP, PP-PP-PE 3층 구조 분리막에 대한 전기적 저항값을 교류 임피던스 분광법에 의해 임피던스와 온도와의 관계로 도시하였다. Fig. 4에서 보면 단일층을 갖는 PE 및 PP의 용융점 부근에서 임피던스가 급격히 증가하고, 최고값에 도달한 후 다시 감소한다.

임피던스의 급격한 상승은 분리막의 미세기공이 폐쇄되어 shutdown이 일어나는 것을 나타낸다. 대개 shutdown이 되는 온도범위는 10°C 정도이다. 더해서 고분자량을 가질 경우, shutdown 범위가 넓게 분포하게 된다. PP와 PE를 조합한 분리막의 경우, PE의 용융점 부근에서 shutdown이 일어나고, 이후 PP의 형상 유지력이 상실될 때까지, 약 30°C 이상의 범위에서 평탄영역이 나타난다. 실제 shutdown이 어떤 온도 범위에서 일어나느냐 하는 것은 이차전지의 안정성 문제에 있어서 중요한 요구조건이 된다. 자동차에 직사광선이 수시간 입사될 때의 조건을 가정하여 100°C가 최저 조건이기도 하지만, 리튬의 발화온도인 190°C를 초과하며 높으

면 높을수록 유리하다. 이러한 면에서 현재 상용화된 PE/PP와 같은 폴리올레핀계 고분자를 대체할 만한 새로운 소재의 개발이 요구된다.

이 외에 단락 시뮬레이션 방법은 분리막을 실제 전지켄에 전극과 함께 넣어 외부단락을 시키거나, 외부에서 전압을 강제적으로 인가하여 단락 상황을 만든다. 이 방법을 이용하여 전류, 전지켄의 외부온도, 전지켄의 내부압력 상승에 의한 내부압력 상승을 평가한다.

2.6. 리튬폴리머전지용 분리막

리튬폴리머전지 또는 리튬이온폴리머전지는 ‘포스트 리튬이온 2차전지’라 일컬어지는 차세대 전지로, 겔상 또는 고체 고분자형태를 갖는 리튬이온 전도성 전해질을 사용하는 전지를 말한다. 현재, 짧은 사업 이력과 낮은 가격경쟁력으로 인해 2차전지 시장의 1/10가량을 차지하며, 현재까지는 시장을 주도하고 있지 않지만, 점진적인 기술개발로 인해 리튬이온전지를 대체할 것으로 기대된다. 리튬이온전지의 액상전해질로부터 비수용액상의 박막형 고분자 전해질로의 전환은 전지 연구에 있어 (1) 낮은 제조단가 및 개선된 성능, (2) 전해액의 누출 염려가 없으므로, 경량의 알루미늄박을 외장재로 사용함에 따른 전지부피와 질량의 경제성, (3) 고체 및 겔형의 형태로 인한 구조적, 화학적 안정성, (4) 낮은 독성, (5) 분리막의 내구성, (6) 자유로운 형태로 제작가능(예. 박막제작)과 같은 장점을 제공한다[37]. 이러한 장점으로 인해 대면적, 박막화 및 자유로운 성형이 가능하며, 이를 통해 많은 에너지를 제공할 수 있으므로, 전력소모가 많은 기기에 적합하다.

리튬폴리머전지는 Table 4와 같은 몇 가지 형태로 구성된다. 리튬폴리머전지에 사용되는 전해질은 이온 전도도를 향상시킬 목적으로 겔화된 전해질이 사용되어진다. 겔화된 고분자 전해질은 전극간의 긴밀한 밀착성과 이를 통해 현저히 감소된 계면저항으로 인해 고율 충방전 및 사이클 특성으로 전지성능을 현저히 향상시킬 수 있다. 그러나 겔화된 전해질도 앞서 언급한 분리막과 같이 기계적 강도가 뒷받침되어야 한다. 즉 겔화된 고분자의 낮은 침과강도로 인해, 분리막과 겔 전해질을 동시에 사용하는 하이브리드 타입의 전해질 연구가 활발하게 연구되고 있다. 이때 전해질은 기계적인 분리막이자 전기적인 절연체이며 동시에 리튬이온에 대한 전도체로 작용한다. 하이브리드 타입의

Table 4. 리튬폴리머전지의 구성

Cathode	Electrolyte	Anode	Production company
Polymer	Organic solvent	Li metal or polymer	Bridgestone, Ricoh, Matsushita
Polymer	Polymer	Li metal or polymer	Kanebo
Inorganic materials	Polymer	Li metal or polymer	Yuasa, Hydro-Quebec, Ultralife
Polymer	Gel polymer	Li metal or polymer	LG, Bellcore, Hitachi Maxwell, sony, toshiba

전해질은 기존의 미세다공성막이나 부직포를 지지체로 하여 올리고머(oligomer)나 용해된 형태의 단량체를 열경화시키거나 UV 경화시키는 방법으로 겔화시켜 사용한다. 이 시스템의 경우, 리튬금속을 음극으로 사용할 경우 침상돌기로 인한 전지의 단락을 억제할 수 있고, 형성된 겔층이 전극과 분리막을 연결시키는 다리역할을 하기 때문에 겔 전해질의 장점을 유지하면서, 기존의 분리막을 이용하는 것도 가능하게 된다.

고분자전해질에서는 고분자 기질이 기계적 강도를 제공하며, 또한 상당량의 용매는 이온의 빠른 전달을 통해 10^{-3} S/cm의 높은 전도도를 나타낸다. 기질로 사용되는 고분자로는 PMMA, PAN, PVdF 등이 주로 사용되며, 겔화된 전해질의 액상 성분인 용매로는 주로 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), γ -부트로락톤(gBL), 디메틸 카보네이트(DMC)와 같은 주로 카보네이트계의 용매가 두 종류 이상 혼합되어 사용된다. 따라서 실제 응용에 있어서는 각각의 성분 물질들의 적절한 조합을 이끌어내기 위해서 최적화가 이루어져야 한다. 예를 들어 분리막과 전극간의 계면에서 겔상이 안정하여야 하며, 기질은 높은 용매에 대한 보유력을 지님과 동시에 기질 자체는 이온에 대한 불활성을 가져야 한다. 초기 PMMA에 기초한 전해질의 연구에 있어서도 전해질 내 고분자기질과 다른 구성성분간의 낮은 상호작용으로 인해 상분리현상이 관찰되었고, 이는 함유용매의 누출현상으로 이어졌다[38].

이러한 상분리현상을 극복하기 위해, 불활성 아크릴계 고분자 주쇄에 높은 리튬염과의 상호작용을 갖는 에틸렌 옥사이드(EO) 사슬을 그래프팅시켜, 겔화된 전해질의 상대적으로 높은 이온투과특성을 유지하고자 하는 시도가 있었다[39]. 이때 EO 겔사슬 길이에 따라 리튬이온과 고분자와의 상호작용이 증가했으며, 짧은 사슬인 경우 리튬이온과 용매와의 상호작용이 증가했다[40,41].

리튬이온의 전도도를 향상시키기 위한 고분자전해질의 설계는 보다 유연한 주쇄와 무정형의 성질을 어

떻게 부여시키느냐에 따라 달려있다. 이러한 목적으로 매우 낮은 유리전이온도의 무정형 고분자인 폴리비스메톡시에톡시에톡시포스파젠(poly [bis(methoxyethoxyethoxy) phosphazene])이 연구되었으며, LiSO_3CF_3 를 도핑시킨 경우, 상온에서 PEO의 전도도보다 3 차수가 높은 전도도를 얻었다[42-46]. 또한, 유사한 성질을 갖는 물질로서 높은 자유체적과 낮은 유리전이온도($T_g = -123^\circ\text{C}$) 및 높은 이온전도도를 갖는 올리고 에틸렌 글리콜 치환 폴리실록산(oligo (ethylene glycol)-substituted polysiloxane)이 연구되었으나[47-53], 상온, 상압에서의 흐름특성을 갖는 낮은 치수안정성으로 인해 리튬폴리머용 분리막으로 부적합하였다. 이 문제를 해결하기 위해 왕성한 분절 운동을 하는 내부적인 가소화 사슬로서 가지형 올리고 에틸렌 글리콜 그룹이 가교된 높은 유연성을 갖는 폴리실록산이 연구되었으며, 도핑정도에 따라 상온전도도 1.33×10^{-4} S/cm 및 활성화에너지 4.5 kJ/mol을 갖으며 향상된 기계적 강도를 갖는 분리막이 제조되었다 [54].

3. 결론

리튬이온전지 및 리튬폴리머전지에서 분리막은 전지성능을 좌우할 정도로 중요하며, 적합한 분리막의 연구개발은 매우 흥미롭다. 현재 실제 전지제조공정에서는 주로 PE 및 PP와 같은 폴리올레핀계 고분자가 상용화되어 사용되고 있으나, Shutdown 특성과 높은 리튬이온에 대한 전도도 및 기계적, 화학적, 전기화학적 물성과 같은 다양한 분리막의 요구조건을 만족하기 위해서 비폴리올레핀계 고분자에 대한 연구가 끊임없이 연구되고 있다. 분리막으로 사용되는 고분자는 그 고유한 고분자만의 특성으로는 전지 전반에 걸쳐 요구되는 물성을 만족시키지 못하므로, 고분자의 다양한 기하학적 변화나 모폴로지의 변화를 통해 그 성능을 개선시키거나, 비전도성 무기물과의 복합체를 형성시킴으로써 전지성능을 개선시키는 연구 및 몇 가지 종류

의 고분자를 적층시키는 연구가 주를 이루고 있다. 주로 건식법 및 습식법에 의해 제조되는 분리막에 요구되는 기본물성으로는 두께, 통기도, 전기적 특성 및 인장강도와 침과강도와 같은 기계적 물성 등이 있다. 더해서, 분리막과 관련된 안정성 문제를 고려하여 볼트셀법이나 단락시뮬레이션 방법을 이용한 shutdown 특성이 고려되어야 한다. 낮은 제조단가 및 안정성, 낮은 독성, 개선된 성능 등의 장점으로 인해 최근 연구, 개발되고 있는 박막형 고분자 전해질의 경우 겔화된 다양한 고분자물질에 보다 높은 이온전도도를 부여하기 위해 유연한 고분자 주쇄와 무정형의 성질을 적절히 부여코자 하는 연구가 진행 중에 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술정보연구원의 고유사업의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. L. Meeus and Y. A. J. Strauven, "Zinc powder for alkaline battery", *Eur. Pat. Appl.* EU 427315 (1991).
2. M. Hishinuma, T. Iwahori, H. Sugimoto, H. Sugawa, T. Tanaka, T. Yamamoto, Y. Yanagisawa, Y. Yoda, and S. Yoshida, "Zinc-iodine secondary cell using 6-Nylon or poly(ether) based electrode basic research for industrial use of the secondary cell", *Electrochim. Acta.*, **35**, 1, pp. 255-261 (1990).
3. B. Scrosati, "Challenge of portable power", *Nature*, **373**, pp. 557-558 (1995).
4. A. B. Chmielewski, A. Das, C. Cassapakis, D. Allen, W. J. Schafer, J. Sercel, F. Deligiannis, M. Piszcor, P. A. Jones, D. Barnett, S. Rawal, and T. Reddy, *31st Int. Energy Conv. Eng. Conf.*, **4**, 2193 (1996).
5. Dae Woo Ihm, Jae Geun Noh, and Jin Yeol Kim, "Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery", *J. Power Sources*, **109**, pp. 388-393 (2002).
6. R. Koksang, J. Barker, H. Shi, and M. Y. Saidi, "Cathode materials for lithium rocking chair batteries", *Solid State Ionics*, **84**, pp. 1-21 (1996).
7. R. Koksang, I. I. Olsen, and D. Shackle, "Review of hybrid polymer electrolytes and rechargeable lithium batteries", *Solid State Ionics*, **69**, 3-4, pp. 320-335 (1994).
8. M. B. Armand, "Polymer solid electrolyte an overview", *Solid State Ionics*, **9-10**, pp. 745-754 (1983).
9. K. M. Abraham and M. Alamgir, "Lithium ion-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity", *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 5, pp. 1657-1658 (1990).
10. K. T. Ciemiecki and J. J. Auburn, "Lithium batteries", *Electrochemical Society Proceedings* (Edited by A. N. Dey), **PV84-1**, p. 460 (1984).
11. R. T. Giovannoni and H. Vaidyanthan, Braz. Separator of battery, Pat. BR 8804397 (1989).
12. I. Ishigaki, T. Sugo, K. Senoo, T. Okada, J. Okamoto, and S. Machi, "Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. II. Effects of oxygen at irradiation, storage time after irradiation, mohr's salt, and ethylene dichloride", *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, pp. 1043-1051 (1982).
13. T. Nada, S. Kato, Y. Yoshihisa, K. Takeuchi, and K. Murata, "Application of solid-polymer electrolyte in lithium batteries : ultra-thin film battery", *J. Power Sources*, **43**, 1-3, pp. 89-99 (1993).
14. M. Watanabe, K. Sanui, and N. Ogata, "Correlation between ionic conductivity and the dynamic mechanical property of polymer complexes formed by a segmented polyether poly(urethane urea) and lithium perchlorate", *Macromolecules*, **19**, pp. 815-819 (1986).
15. M. A. Ratner, "Polymer Electrolyte Reviews-1", J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Ed., Elsevier Applied Science, London and New York, p. 173 (1987).
16. M. B. Armand, "Polymer Electrolytes Reviews", J. R. MacCallum, C. A. Vincent, Ed., Elsevier Applied Science: London, **1**, p. 1 (1987).

17. F. M. Gray, "Polymer Electrolytes", RSC Materials Monographs, The Royal Society of Chemistry, Cambridge U. K. (1997).
18. M. Armand, J. M. Chabagno, and M. Duclot, "Fast Transport in Solids", P. Vashishta, Ed., North-Holland, New York, p. 131 (1997).
19. B. Scrosati, F. Croce, and S. Panero, "Progress in lithium polymer battery R&D", *J. Power Sources*, **100**, pp. 93-100 (2001).
20. D. Swierczynski, A. Zalewska, and W. Wiecek, "Composite polymeric electrolytes from the PEO/DMF-LiClO₄-SiO₂ system", *Chem. Mater.*, **13**, pp. 1560-1564 (2001).
21. S. H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, and E. Plichta, "Enhancement of ion transport in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides", *J. Power Sources*, **97-98**, pp. 644-648 (2001).
22. F. Croce, G. B. Appetecchi, and B. Scrosati, "Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries", *Nature*, **394**, pp. 456-458 (1998).
23. K. M. Abraham, "Directions in secondary lithium battery research and development", *Electrochim. Acta*, **38**, 9, pp. 1233-1248 (1993).
24. R. B. MacMullin, G. A. Muccini, "Characteristics of porous beds and structures", *J. AIChE*, **2**, (1956) 393-403.
25. G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, and S. Pandalwar, "Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, **77**, pp 34-41 (1999).
26. Y. Saito, K. Hirai, H. Emori, S. Murata, Y. Uetani, and H. Kii, "Carrier diffusivity in porous membranes", *J. Phys. Chem. B*, **108**, pp. 1137-1142 (2004).
27. Y. Saito, C. Capiglia, H. Yamamoto, and P. Mustarelli, "Ionic conduction mechanisms of polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene type polymer electrolytes with LiN(CF₃SO₂)₂", *J. Electrochem. Soc.*, **147**, pp. 1645-1650 (2000).
28. J. E. Tanner and E. O. Stejskal, "Restricted self-diffusion of protons in colloidal systems by the pulsed-gradient", spin-echo method, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4, pp. 1768-1777 (1968).
29. J. E. Tanner, "Transient diffusion in a system partitioned by permeable barriers. Application to NMR measurements with a pulsed field gradient", *J. Chem. Phys.*, **69**, 4, pp. 1748-1754 (1978).
30. C. F. Kahle II, "Microporous organic thin films by the solvent precipitation method: a review of formulation techniques and their commercial applications", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, pp. 33-36 (2001).
31. R. Callahan, C. Dwiggin, H. Fisher, M. Geiger, D. Hoffman, W. Yu, K. Abraham, M. Jillson, and T. Nguyen, "Advanced separators for lithium batteries, Spring meeting of electrochemical society", Boston, Extended abstracts and program, p. 72 (1994).
32. M. Geiger, R. Callahan, C. Dwiggin, H. Fisher, D. Hoffman, W. Yu, K. Abraham, M. Jillson, and T. Nguyen, "Advanced separator for lithium batteries, The eleventh international seminar on primary and secondary battery technology and applications", Feb. 28 (1994).
33. R. Spotnitz, M. Ferebee, R. Callahan, K. Nguyen, W. Yu, M. Geiger, C. Dwiggin, H. Fisher, and D. Hoffman, "Shut down separator, The twelfth international seminar on primary and secondary battery technology and applications", March 6 (1995).
34. J. Lundquist, C. Lundsager, N. Palmer, and H. Troffkin, "Battery separator", US Patent 4650730 (1987).
35. J. Lundquist, C. Lundsager, N. Palmer, and H. Troffkin, "Battery separator", US Patent 4731304 (1988).
36. H. Troffkin, B. Rein, R. Spotnitz, R. Giovannoni, and Y. Guo, "Process of making a battery separator", US Patent 5240655 (1993).
37. F. Laman, M. Gee, and J. Denovan, "Impedance studies for separators in rechargeable lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 4, pp. L51-L53 (1993).

38. J. Adebahr, P. Gavelin, D. Ostrovskii, L. M. Torell, and B. Wesslen, "Raman study on intermolecular and ionic interactions in gel electrolytes", *J. Mol. Struct.*, **482**, 487-490 (1999).
39. J. Adebahr, M. Forsyth, P. Gavelin, P. Jacobsson, and G. Ordd, "Ion and solvent dynamics in gel electrolytes based on ethylene oxide grafted acrylate polymers", *J. Phys. Chem. B*, **106**, pp. 12119-12123 (2002).
40. J. Adebahr, P. Gavelin, P. Jannasch, D. Ostrovskii, B. Wesslen, and P. Jacobsson, "Cation coordination in ion-conducting gels based on PEO-grafted polymers", *Solid State Ionics*, **135**, pp. 149-154 (2000).
41. P. Gavelin, D. Ostrovskii, J. Adebahr, P. Jannasch, and B. Wesslen, "Amphiphilic polymer gel electrolytes. II. Influence of the ethylene oxide side-chain length on the gel properties", *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, **39**, pp. 1519-1524 (2001).
42. P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. Austin, and H. R. Allcock, "Polyphosphazene solid electrolyte", *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, pp. 6854-6855 (1984).
43. H. R. Allcock, M. E. Napierala, C. G. Cameron, and S. J. M. O'Connor, "Synthesis and characterization of ionically conducting alkoxy ether/ alkoxy mixed-substituent poly(organophosphazenes) and their use as solid solvents for ionic conduction", *Macromolecules*, **29**, pp. 1951-1956 (1996).
44. H. R. Allcock, S. J. M. O'Connor, D. L. Olmeijer, M. E. Napierala, and C. G. Cameron, "Polyphosphazenes bearing branched and linear oligoethyleneoxy side groups as solid solvents for ionic conduction", *Macromolecules*, **29**, pp. 7544-7552 (1996).
45. H. R. Allcock, R. Ravikiran, and S. J. M O'Connor, "Effect of oligo(ethyleneoxy)-cyclotriphosphazenes, tetraglyme, and other small molecules on the ionic conductivity of the poly [bis(methoxyethoxyethoxy) phosphazene] (MEEP)/lithium triflate system", *Macromolecules*, **30**, pp. 3184-3190 (1997).
46. H. R. Allcock, D. L. Olmeijer, and S. J. M. O'Connor, "Cation complexation and conductivity in crown ether bearing polyphosphazenes", *Macromolecules*, **31**, pp. 753-759 (1998).
47. I. M. Khan, Y. Yuan, D. Fish, E. Wu, and J. Smid, "Comblike polysiloxanes with oligo(oxyethylene) side chains. synthesis and properties", *Macromolecules*, **21**, pp. 2684-2689 (1988).
48. G. B. Zhou, I. M. Khan, and J. Smid, "Solvent-free cation-conducting polysiloxane electrolytes with pendant oligo(oxyethylene) and sulfonated groups", *Macromolecules*, **26**, pp. 2202-2208 (1993).
49. R. Spindler and D. F. Shriver, "Synthesis, NMR characterization, and electrical properties of siloxane-based polymer electrolyte", *Macromolecules*, **21**, pp. 648-654 (1988).
50. R. Spindler and D. F. Shriver, "Investigation of a siloxane-based polymer electrolyte employing ^{13}C ", ^{29}Si , ^7Li and ^{23}Na solid-state NMR spectroscopy", *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, pp. 3036-3043 (1988).
51. D. P. Siska and D. F. Shriver, " Li^+ conductivity of polysiloxane-trifluoromethylsulfonamide polyelectrolytes", *Chem. Mater.*, **13**, pp. 4698-4700 (2002).
52. E. Morales and J. L. Acosta, "Synthesis and characterization of poly(methylalkoxysiloxane) solid polymer electrolytes incorporating different lithium salts", *Electrochim. Acta*, **45**, pp. 1049-1056 (1999).
53. R. Hooper, L. J. Lyons, M. K. Mapes, D. Schumacher, D. A. Moline, and R. West, "Highly conductive siloxane polymers", *Macromolecules*, **34**, pp. 931-936 (2001).
54. Z. Zhang, D. Sherlock, R. West, and R. West, "Cross-linked network polymer electrolyte based on a polysiloxane backbone with oligo(oxyethylene) side chains : synthesis and conductivity", *Macromolecules*, **36**, pp. 9176-9180 (2003).