

PVdF-HFP와 실리카가 코팅된 실크 견직물의 분리막 특성과 이를 채용한 리튬이온전지의 충방전 특성

오심건 · 이영기* · 김광만*[†] · 이용민 · 김상현 · 김용주 · 고장면[†]

한밭대학교 화학생명공학과
305-719 대전광역시 유성구 동서대로 125
*한국전자통신연구원 부품소재연구부문 전력제어소자연구실
305-700 대전광역시 유성구 가정로 218
(2013년 2월 27일 접수, 2013년 3월 20일 채택)

Separator Properties of Silk-Woven Fabrics Coated with PVdF-HFP and Silica and the Charge-Discharge Characteristics of Lithium-ion Batteries Adopting Them

Seem Geon Oh, Young-Gi Lee*, Kwang Man Kim*[†], Yong Min Lee, Sang Hern Kim, Yong Joo Kim and Jang Myoun Ko[†]

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125 Dongseodae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea

*Research Section of Power Control Devices, Electronics & Telecommunications Research Institute (ETRI),
218 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea

(Received 27 February 2013; accepted 20 March 2013)

요 약

실크 견직물 표면에 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)와 실리카 나노입자의 혼합물을 코팅한 분리막을 제조하고 분리막에 전해액을 함침시켜 리튬이온전지용 분리막 겸 전해질로 사용하기 위한 특성이 조사되었다. 코팅막의 제조 시에는 전해액이 침투할 수 있는 미세다공의 형성을 심화시키기 위해 dibutylphthalate (DBP) 가소제의 함량을 변화시키면서 코팅된 분리막의 이온전도도, 흡습율, 전기화학적 안정성 등을 조사하였고, 이를 리튬이온전지에 탑재하여 여러 전류속도에 대한 충방전 특성도 함께 측정하였다. 결과적으로 실리카가 첨가되고 DBP를 40~50 wt% 사용하여 코팅된 실크 분리막이 가장 우수한 분리막 특성 및 고율 충방전 특성을 나타내었다. 이는 (i) 실크 견직물의 우수한 내구성과 내열성 이외에 (ii) DBP에 의한 미세다공 형성, (iii) 실리카에 의한 흡습을 향상 등에 의해 코팅막의 표면적 및 코팅된 분리막의 이온전도도가 크게 향상되었기 때문이다.

Abstract - Mixtures of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) and silica nanoparticles are coated on the surface of a silk fabrics separator. The coated separators are finally prepared by injecting an electrolyte solution and then characterized for use of lithium-ion battery separator/electrolyte. In the preparation, various contents of dibutylphthalate (DBP) as a plasticizer are used to enhance the formation of micropores within the coated membrane. The coated silk fabrics separators are characterized in terms of ionic conductivity, drenching rate, and electrochemical stability, and the charge-discharge profiles of lithium-ion batteries adopting the coated separators are also examined. As a result, the coated silk fabrics separator prepared using DBP 40~50 wt% and silica shows the superior separator properties and high-rate capability. This is due to (i) high sustainability of silk fabrics, (ii) the formation of micropores with the coated layer membrane by DBP, (iii) increase in drenching rate by silica nanoparticles to involve great enhancements in specific surface area and ionic conductivity.

Key words: Silk Fabrics, Silica Nanoparticle, Dibutylphthalate Plasticizer, Separator Properties, Lithium-ion Battery

1. 서 론

리튬이온전지는 유비쿼터스 사회에서 가장 중요한 휴대모바일 전 원으로서 가장 널리 활용되고 있으며, 그 성능 및 안전성에 관한 끊임 없는 연구개발도 계속 진행되고 있다. 리튬이온전지를 구성하는 요소

중 다공성 분리막(separator)은 현재 polyethylene과 polypropylene 등으로 구성되는 polyolefin계 분리막이 상용화되어 있다. 이 다공성 분리막은 양전극과 음전극을 서로 격리시켜 단락을 방지하고, 이상발열 시 용융되어 기공을 차폐하는 등의 안전장치 역할을 하기도 한다[1]. 그러나 이 다공성 분리막 자체로는 전해액과의 상용성이 열악하여 이온전도도가 낮게 유지되며, 또한 열적으로도 매우 불안정하여 리튬이온전지의 근본적인 안전성 확보에는 크게 도움을 주지 못하고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmko@hanbat.ac.kr, kwangm@etri.re.kr

이에 따라 다공성 분리막 표면 등을 개질하거나 고분자 전해질 성분을 미리 분리막 표면과 결합, 겔 고분자 전해질을 분리막 표면에 코팅하여 분리막 물성 및 리튬이온전지 안전성을 제고하는 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 최근 polyethylene 분리막 표면에 대한 고분자 전해질 복합체 코팅 연구[2-5]를 들 수 있다.

본 연구에서는 polyethylene 분리막 대신 천연섬유 소재인 실크로부터 조성된 건직물(silk fabric)을 기본 분리막으로 사용하고 poly(vinylidene fluoride)계 고분자 슬러리를 코팅하여 고성능 고체 분리막으로 사용한다. 즉 본 연구의 가장 중요한 목적은 천연섬유인 실크 섬유로 직조한 건직물 시트를 리튬이온전지의 기본 분리막 지지체로 사용할 수 있는 가능성을 탐색하는데 있다. 실크 건직물은 누에고치(silkworm cocoon)로부터 얻어지는 견사로 직조한 직물로서, 일반적으로 65~70%의 결정성 재료와 30~35%의 수소결합을 갖는 무정형 재료로 구성되어 있으며, 또한 그 섬유상의 결정영역은 0.7 nm 길이의 반복단위가 지그재그로 연장된 형상으로 존재하며 이는 2개의 아미노산(fibroin과 sericin)으로 이루어지는 2원구조에 해당된다 [6]. 이와 같이 결정상과 무정상의 혼재로 인해 외부변형, 특히 장력에 대해 충분한 탄성과 우수한 강도를 나타낸다(보통 인장강도 0.4 GPa, 항복변형 22% [7]). 또한 기본 분리막으로 실크 건직물을 사용하면 천연섬유 소재로부터 얻어지기 때문에 폐기에 따르는 공해문제를 극복할 수 있으므로 친환경성도 확보할 수 있다.

본 연구에서는 실크 건직물의 표면을 일차적으로 코팅하는 재료로서 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) 고분자, dibutylphthalate (DBP) 가소제, acetone 용매로 구성되는 코팅액을 사용한다. 여기에서 DBP는 PVdF-HFP 고분자의 사슬배열(chain configuration)을 확장시켜 용매 휘발 후 고체상태에서 벌크상 내부의 미세부분까지 침투하는 역할을 하고, 탈가소제 과정을 거친 후에는 DBP 부분이 미세기공으로 남아, 실제 전해액 주입 후에는 이 부분까지 전해액이 스며들어 이온전달 효율을 극대화시킬 수 있다는 장점이 있다. 이것은 리튬이온 고분자 전지를 제조하는 Bellcore 공정[8,9]으로 알려져 있는 방법이다. 또한 고분자 매트릭스에 세라믹 입자를 일정량 첨가하여 이온전도도 및 전해액 함침도의 향상[10,11]을 기대하기 위해, 본 연구에서는 실리카(SiO_2) 나노입자의 첨가를 병행한다. 따라서 본 연구는 실크 건직물 표면을 코팅하는데 있어서, DBP 가소제를 적용하여 미세기공성을 부여할 때 DBP 투입량과 실리카 첨가에 따른 분리막 특성과 이 분리막을 통상의 리튬이온전지에 적용하였을 때 나타나는 충방전 성능을 비교, 분석하여 실크 건직물의 사용 가능성과 첨가되는 부자재의 최적 조성을 결정하고자 한다.

2. 실험

실크 건직물은 시판품 원단(두께 50 μm , porosity 약 70%, mesh size ~270 μm)을 구입하여 110 $^{\circ}\text{C}$, 5시간 진공건조하여 잔류 수분을 제거한 후 사용하였다. 비교를 위해 다공성 polyethylene 분리막(Celgard, S-20, 두께 20 μm)도 함께 사용하였다. 코팅용 고분자로는 PVdF-HFP (Elf Atochem, KynarFlex 2801, HFP 함량 12 mol%), 가소제로 DBP (Aldrich), 무기 충전제로는 실리카(Degussa, Aerosil 200), 용매로는 acetone (Aldrich)를 사용하였다. 그리고 전해액으로는 ethylene carbonate, ethylmethyl carbonate, fluoroethylene carbonate 및 propylene carbonate가 각각 4:1:1:4 vol%로 혼합된 용액에 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 염을 농도 1.1 M로 용해시켜 사용

하였다. DBP 추출제로는 methanol (Aldrich)을 사용하였다.

우선 PVdF-HFP 15 wt%와 DBP 20, 30, 40, 50 wt%를 각각 밀봉된 초자 용기에서 acetone 용매로 80 $^{\circ}\text{C}$, 12시간 교반 후, 상온 이하로 유지하여 10분간 초음파 처리하여 DBP가 균일분산된 코팅액을 준비하였다. 실리카를 첨가하는 경우에는 PVdF-HFP에 대해 3 wt%가 되도록 실리카 함량을 조절하여 첨가하고 동일한 제조법으로 코팅액을 준비하였다. DBP 함량이 50 wt%를 초과한 경우에는 PVdF-HFP의 저함량으로 인한 가시적인 코팅막의 형성이 미비하여 그 영향을 감지하기 어렵기 때문에 DBP 함량은 50 wt%를 한계로 설정하였다. 다음으로 실크 건직물 양면에 코팅액을 얇게 도포하고 상온에서 5시간 건조한 후 다시 40 $^{\circ}\text{C}$, 12시간 진공건조하여 용매를 완전히 휘발시켰다. 이렇게 코팅된 분리막을 methanol에 침적시킨 후 20분 방치하여 DBP를 제거하고, 상온 10시간 건조 및 40 $^{\circ}\text{C}$ 12시간 진공건조하여 미세기공이 발달한 코팅막을 갖는 실크 건직물 분리막을 완성하였다.

우선 기본적인 열적 특성을 알아보기 위해 실크 건직물과 polyethylene 분리막(S-20) 자체의 동일 크기(3×3 cm^2) 시료에 대해 150 $^{\circ}\text{C}$, 30분 조건에서 열수축율을 조사하였다. 또한 코팅된 실크 건직물 분리막에 대해 표면(10,000배 배율) 및 단면(액체질소 침적 후 파쇄한 단면 촬영, 5,000배 배율) 모폴로지를 전자주사현미경(Hitachi S-4800)으로 관찰하였으며, 전해액을 투입한 분리막에 대해 함습율(drenching rate)과 임피던스를 통한 상온 이온전도도를 각각 측정하였다. 여기서의 함습율은 전해액 흡수 전후의 중량 측정하여 단위 부피당 흡수한 전해액 양(mL cm^{-3})으로 산정하였으며, 상온 이온전도도는 분리막 시료를 stainless steel 전극 사이에 두고 임피던스법(PGStat-1000, Autolab., 10^{-2} ~ 10^5 Hz)으로 측정하여 나타나는 반원의 직경으로부터 환산하였다. 또한 사용하는 분리막 시료의 전기화학적 창 혹은 안정성(electrochemical window or stability)을 알아보기 위하여 PGStat-1000(Autolab.)기기를 사용하여 3.0~4.5 V(vs. Li/Li^+) 범위에서 1 mV s^{-1} 의 속도로 전위를 스캔하여 그 전류밀도 응답을 측정하는 linear sweep voltammetry를 실시하였다.

또한 코팅된 실크 건직물 분리막을 채택한 리튬이온전지의 충방전 특성을 알아보기 위하여, LiCoO_2 양전극($2 \times 2 \text{ cm}^2$), 천연흑연 음전극($2 \times 2 \text{ cm}^2$) 사이에 분리막을 증첩하고 상기 전해액을 주입한 후 진공 밀봉한 파우치 셀에 대해 충방전기(Toscat-3000, Toyo Systems)를 사용하여 3.0~4.2 V(vs. Li/Li^+) 범위에서 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 C-rate의 속도로 각각 충방전을 실시하였다. 이 때 C-rate의 기준은 양극 물질 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 의 실용용량(practical capacity) 140 mAh g^{-1} 이 1.0 C-rate에 대응함을 가정하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 실크 건직물과 polyethylene 분리막의 기본적 특성 중 열수축 특성을 비교한 결과, Fig. 1과 같이 실크 건직물 분리막이 150 $^{\circ}\text{C}$ 까지 뛰어난 안정성을 나타내었다. 이에 반해 polyethylene 분리막은 상온에서 초기 면적(3×3 cm^2)으로부터 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 이르러 약 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 로 55% 이상 수축되어 열적으로 매우 불안정함을 나타낸다. 물론 사용하고 있는 실크 건직물(두께 50 μm)과 polyethylene 분리막(두께 20 μm)의 두께 차이는 있으나, 이러한 열적 안정성 차이에 대한 이유는, 탄소원자의 선형배열이 부분적으로 라멜라상(lamellar phase)을 이루어 반결정성(semi-crystalline) 구조로 구성되는 다공성 polyethylene 필름과는 달리 실크 건직물은 2원 아미노산 결정상 및 무결정상이 혼재되어 있는

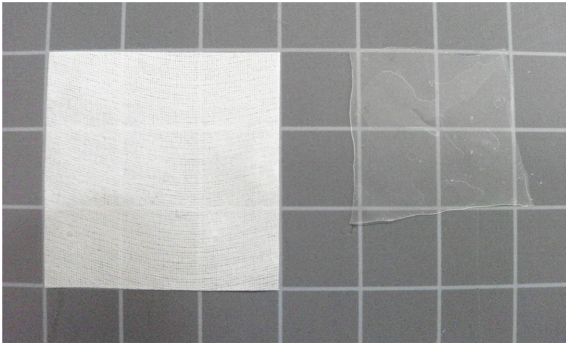


Fig. 1. Pictures of a silk fabrics separator (left) and a porous polyethylene separator (S-20, Celgard) (right) after the heat treatment at 150 °C for 30 min.

구조적 차이에 근본적으로 기인한다. 더구나 실크 견직물 분리막의 활용성을 증대시키기 위해 PVdF-HFP 고분자로 코팅하여 미세다공성을 더욱 발달시킨 코팅 분리막의 경우에는 이 구조적 차이가 훨씬 더 심화될 수 있다. 이에 대한 논의는 아래의 코팅막 모폴로지 결과에서 자세히 논의할 수 있다.

Methanol 용매에 의해 DBP가 추출된 이후, 실질적으로 미세다공막을 갖는 PVdF-HFP 및 PVdF-HFP/SiO₂로 코팅된 실크 견직물 분리막은 건조 후 평균적으로 60 μm 의 두께를 나타내었다. 따라서 코팅 및 건조 방법상 약간의 차이는 있으나 실크 견직물 부분을 제외하고 코팅된 막의 두께는 대체로 5 μm 내외가 되며, 이 부분은 Figs. 2a와 2b와 같이 실크 면직물 표면상에서 PVdF-HFP에 의해 균일상 기공을 분포시키고 있고 분리막 내면에서도 균일하게 기공을 확보하고 있으며 (Figs. 3a와 3b참조), 또한 DBP 함량이 증가할수록 내부 미세기공이 심화됨을 알 수 있다. 또한 실리카가 3 wt% 첨가된 경우에는 분리막의 표면 및 내면 모두에서 실리카를 중심으로 작은 미세기공이 더욱 조밀하게 분포된다(Figs. 2c, 2d, 3c및 3d참조). 이는 실리카에 의해 PVdF-HFP 성분이 수축되는데 따른 기공형성[12-16]의 영향이라 할 수 있으며, 실크 면직물 지지체 대신 기계적 강도가 큰 poly(ethylene terephthalate) 지지체[17,18]를 사용하는 경우에도 동일하게 구현되는

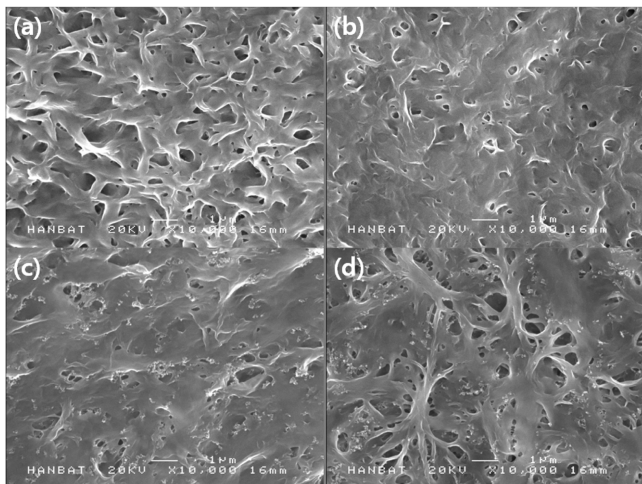


Fig. 2. Scanning electron microscopic surface images of silk fabrics separators, obtained using PVdF-HFP and (a) DBP 40 wt%, (b) DBP 50 wt%, (c) DBP 40 wt%+silica, and (d) DBP 50 wt%+silica.

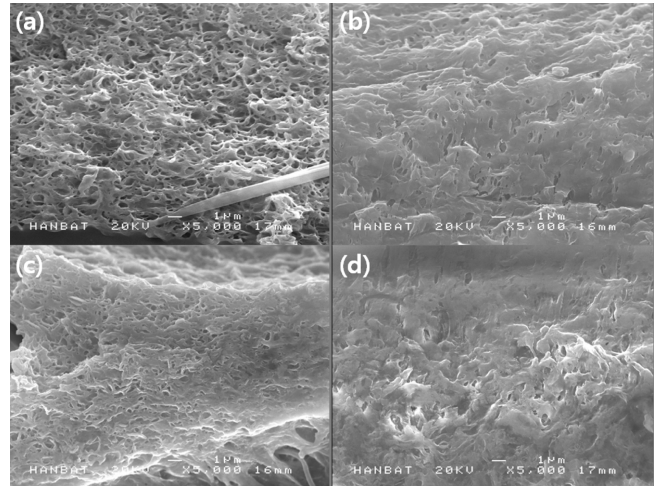


Fig. 3. Scanning electron microscopic cross-section images of silk fabrics separators, obtained using PVdF-HFP and (a) DBP 40 wt%, (b) DBP 50 wt%, (c) DBP 40 wt%+silica, and (d) DBP 50 wt%+silica.

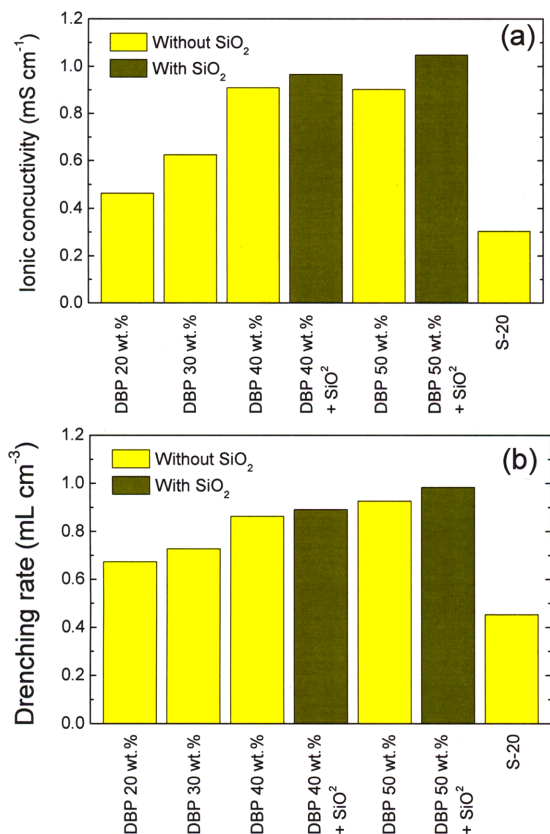


Fig. 4. (a) Ionic conductivities and (b) drenching rates of the silk fabrics separators, obtained using PVdF-HFP and DBP (20-50 wt%) with/without silica.

현상이다.

Belcore 공정[8,9]에 의하면, DBP 함량의 증가는 DBP가 추출된 후 잔존하는 미세기공의 세밀한 정도와 깊은 관련이 있으며, 특히 실리카 나노입자의 존재하에서는 미세기공 내 전해액을 함습하는 정도, 즉 함습율과 이 전해액 내 이동체인 리튬이온에 의해 구현되는 이온

전도도에 크게 영향을 줄 수 있다. 본 연구의 코팅된 실크 분리막은 Fig. 4와 같은 상온 이온전도도 및 흡습율을 보이는데, 다공성 polyethylene 분리막(S-20)에 비해 코팅된 실크 분리막이 이온전도도 및 흡습율에서 크게 향상된 값들을 보인다. DBP 첨가량에 따라서도 40~50 wt%인 경우가 가장 높은 값을 보이며 게다가 실리카 나노입자를 첨가하면 더욱 향상됨을 알 수 있다. 특히 DBP 40 wt% 이상 첨가하여 코팅 제조된 실크 분리막이 $8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 상온 이온전도도를 나타내고 있어 보통 리튬이온전지에 적용하는 겔 고분자 전해질이 나타내는 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 수준[19]에 매우 가까워 리튬이온전지 적용 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 이것은 DBP에 의한 미세다공형성, 친수성 실리카에 의한 흡습율 향상에 의해 코팅막의 표면적 및 코팅된 분리막의 이온전도도가 크게 향상되었기 때문이다. 흡습율은 실리카 나노입자의 친수성에 의한 영향이 가장 큰 이유가 되며, PVdF-HFP 고분자 매트릭스 내에서는 Fig. 4b와 같이 DBP 40 wt% 이상 첨가하여 코팅 제조된 실크 분리막이 100%에 가까운 흡습율을 보이고 있다. 기존 보고 결과와 비교할 때 이렇게 100%가까운 흡습율은 그다지 높은 값이 아니지만 본 연구와 같이 두꺼운 실크 분리막(두께 50 μm)의 양면 위에 평균 5 μm 두께의 박막으로 코팅된 분리막이라는 상황에서는 상당히 높은 흡습율에 해당된다고 할 수 있다. 참고로, 기본 지지체 분리막 없이 PVdF-HFP 고분자 매트릭스에 실리카를 첨가한 경우에는 함량에 따라 100%[20] 혹은 그 이상의 흡습율[14,15]을 보이는 경우도 있으며, 실리카 이외에 친수성 표면을 갖고 있는 티타니아(titania, TiO_2) 나노입자를 포함하고 있는 경우에는 200~400% 정도의 높은 흡습율[21,22]을 보이기도 한다.

다음으로 코팅된 실크 분리막 시료들에 대해 3.0~4.5 V(vs. Li/Li^+)의 범위에서 전위를 변화시키면서 측정한 전류밀도 응답, 즉 전기화학적 안정성 결과를 Fig. 5에 나타내었다. DBP를 첨가하여 코팅 제조한 실크 분리막의 경우 DBP 첨가량의 증가에 따라 전류밀도 응답이 증가하는 추세로 나타나고 있는데, 이는 미세다공의 발달에 따른 전해액과의 반응성이 증가하는 경향에 따른 것이며, 실리카가 첨가된 경우에는 실리카가 포함하고 있는 표면에 의한 상호작용 등의 전기화학적 반응 site의 확률이 증가할 수 있기 때문이다. 그러나 이런 반응성의 증가에도 불구하고 전류밀도의 절대치를 보면 실리카의 존재하 DBP 50 wt% 첨가하여 제조한 분리막의 경우 4.2 V에서 최대 $2 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ 의 전류밀도 응답치를 나타낸다. 이 값은 기존 겔

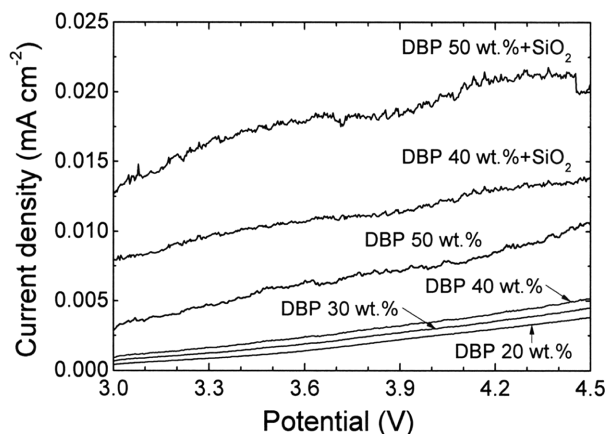


Fig. 5. Linear sweep voltammetry results of the silk fabrics separators, obtained using PVdF-HFP and DBP(40 and 50 wt%) with/without silica.

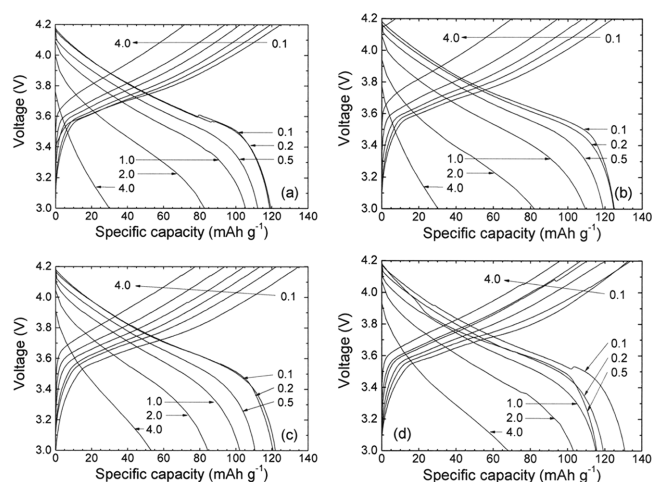


Fig. 6. Initial charge/discharge profiles of LiCoO_2 /graphite lithium-ion cells adopting the silk fabrics separators, obtained using PVdF-HFP and (a) DBP 40 wt%, (b) DBP 50 wt%, (c) DBP 40 wt%+silica, and (d) DBP 50 wt%+silica. The numbers indicate the C-rate values, based on a hypothesis that the 1.0 C-rate corresponds to a practical current rate of 130 mA per an hour.

고분자 전해질의 리튬 탈리(lithium stripping)에 대한 전류밀도 보고치, 즉 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$ [23,24] 보다 훨씬 낮은 값으로서 리튬금속 전극에 대한 전기화학적 안정성을 확보하는 근거가 될 수 있다. 따라서 이러한 코팅 제조된 실크 분리막은 전기화학적으로 안정하게 리튬이온전지의 실용적 분리막으로서 적용할 수 있다.

대표적으로 DBP 40~50 wt% 첨가하여 제조한 실크 분리막들을 LiCoO_2 /천연흑연으로 구성되는 전형적인 리튬이온전지의 분리막으로 탑재하고 전해액을 주입하여 그 충방전 시험을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 0.1 C-rate의 저속 충방전을 실시한 결과, 모든 시료가 대략 120 mAh g^{-1} 이상의 초기 방전용량을 나타내었으며, 실리카를 충전하고 DBP를 50 wt% 첨가하여 제조한 실크 분리막의 경우 130 mAh g^{-1} 의 최대 방전용량을 나타내었다. 이는 분리막에 의한 전해액 흡습율과 이온전도도가 가장 높았던 사실에 연유하는 것이다. 또한 4.0 C-rate의 고속 충방전을 실시한 결과에서도 실리카를 충전하지 않은 경우 30 mAh g^{-1} 의 낮은 방전용량을 나타내는데 비하여, 실리카를 충전한 경우 DBP 40 wt%과 50 wt% 첨가한 시료는 각각 53, 67 mAh g^{-1} 의 방전용량을 나타낸다. 이렇게 우수한 고율 충방전 특성은 상기와 같은 우수한 전해액 흡습율과 이온전도도는 물론 실크 분리막 자체의 고강도 내구성(내열성 포함)에서도 그 이유를 찾을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 실크 건직물 표면에 PVdF-HFP와 실리카 나노입자의 혼합물을 코팅한 분리막을 제조하여 그 분리막 특성을 조사하고, 또한 이를 리튬이온전지용 분리막으로 탑재하여 그 충방전 특성을 함께 조사하였다. 즉 본 연구는 천연섬유인 실크 섬유로 직조한 건직물 시트가 리튬이온전지의 기본 분리막 지지체로 사용될 수 있는가를 탐색하는데 주목적이었다. 코팅막의 제조 시에는 Bellcore 공정과 같이 DBP 가소제의 함량을 변화시키면서 코팅된 분리막의 이온전도도, 흡습율, 전기화학적 안정성 등을 조사하였고, 이를 리

튴이온전지에 탑재하여 여러 전류속도에 대한 충방전 특성도 함께 측정하였다. 결과적으로 실리카가 충전되고 DBP를 40~50 wt% 사용하여 코팅된 실크 분리막이 가장 우수한 분리막 및 충방전 특성을 나타내었으며, 이는 실크 견직물의 내구성, 코팅막 내부의 미세 다공 형성, 실리카에 의한 흡습을 향상 등의 영향으로 분리막의 전기화학적 특성이 크게 향상될 수 있었기 때문이다.

감 사

이 논문은 교육과학기술부와 연구재단이 지원하는 지역혁신인력 양성사업(2011-06-04-055)으로 수행되었습니다. 또한 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 신기술융합형 성장동력 사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2012K001259).

참고문헌

- Venugopal, G., Moore, J., Howard, J. and Pandalwar, S., "Characterization of Microporous Separators for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **77**, 34-41(1999).
- Park, J.-H., Cho, J.-H., Park, W., Ryoo, D., Yoon, S.-J., Kim, J. H., Jeong, Y. U. and Lee, S.-Y., "Close-Packed SiO₂/Poly(methyl methacrylate) Binary Nanoparticles-Coated Polyethylene Separators for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **195**(24), 8306-8310(2010).
- Park, J.-H., Park, W., Kim, J. H., Ryoo, D., Kim, H. S., Jeong, Y. U., Kim, D.-W. and Lee, S.-Y., "Close-Packed Poly(methyl methacrylate) Nanoparticle Arrays-Coated Polyethylene Separators for High-Power Lithium-ion Polymer Batteries," *J. Power Sources*, **196**(16), 7035-7038(2011).
- Jeong, H.-S., Kim, D.-W., Jeong, Y. U. and Lee, S.-Y., "Effect of Phase Inversion on Microporous Structure Development of Al₂O₃/Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-Based Ceramic Composite Separators for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **195**(18), 6116-6121 (2010).
- Jeong, H.-S. and Lee, S.-Y., "Closely Packed SiO₂ Nanoparticles/Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) Layers-Coated Polyethylene Separators for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**(16), 6716-6722 (2011).
- Gohl, E. P. G. and Vilensky, L. D., *Textile Science*, 2nd Ed., Longman Cheshire(1980).
- Sirichaisit, J., Brookes, V. L., Young, R. J. and Vollrath, F., "Analysis of Structure/Property Relationships in Silkworm (*Bombyx mori*) and Spider Dragline (*Nephila edulis*) Silks Using Raman Spectroscopy," *Biomacromolecules*, **4**, 387-394(2003).
- Tarascon, J.-M., Gozdz, A. S., Schmutz, C., Shokoohi, F. and Warren, P. C., "Performance of Bellcore's Plastic Rechargeable Li-ion Batteries," *Solid State Ion.*, **86-88**(1), 49-54(1996).
- Kim, K. M., Kim, J.-C., Park, N.-G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., "Capacity and Cycle Performance of a Lithium-ion Polymer Battery Using Commercially Available LiNiCoO₂," *J. Power Sources*, **123**(1), 69-74(2003).
- Croce, F., Appetecchi, G.B., Persi, L. and Scrosati, B., "Nano composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries," *Nature*, **394**(6692), 456-458(1998).
- Capiglia, C., Mustarelli, P., Quartarone, E., Tomasi, C. and Magistris, A., "Effects of Nanoscale SiO₂ on the Thermal and Transport Properties of Solvent-Free, Poly(ethylene oxide) (PEO)-Based Polymer Electrolytes," *Solid State Ion.*, **118**(1-2), 73-79 (1999).
- Kim, K. M., Ryu, K. S., Kang, S.-G., Chang, S. H. and Chung, I.J., "The Effect of Silica Addition on the Properties of Poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene-Based Polymer Electrolytes," *Macromol. Chem. Phys.*, **202**(6), 866-872(2001).
- He, X., Shi, Q., Zhou, X., Wan, C. and Jiang, C., "In Situ Composite of Nano SiO₂-P(VDF-HFP) Porous Polymer Electrolytes for Li-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **51**(6), 1069-1075(2005).
- Kim, K. M., Park, N.-G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., "Physical and Electrochemical Characterizations of Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)/SiO₂-Based Polymer Electrolytes Prepared by Phase-Inversion Technique," *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**(1), 140-149 (2006).
- Kim, K. M., Kim, J.-C. and Ryu, K. S., "Physical and Electrochemical Properties of PVdF-HFP/SiO₂-Based Polymer Electrolytes Prepared by Using Dimethyl Acetamide Solvent and Water Non-Solvent," *Macromol. Chem. Phys.*, **208**(8), 887-895(2007).
- Kim, J.-C. and Kim, K. M., "Charge-Discharge Characteristics of Lithium Metal Polymer Battery Adopting PVdF-HFP/(SiO₂, TiO₂) Polymer Electrolytes Prepared by Phase Inversion Technique," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **46**(1), 131-136(2008).
- Jeong, H.-S., Choi, E.-S. and Lee, S.-Y., "Composition Ratio-Dependent Structural Evolution of SiO₂/Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-Coated Poly(ethylene terephthalate) Nonwoven Composite Separators for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **86**, 317-322(2012).
- Jeong, H.-S., Choi, E.-S., Lee, S.-Y. and Kim, J.H., "Evaporation-Induced, Close-Packed Silica Nanoparticle-Embedded Nonwoven Composite Separator Membranes for High-Voltage/High-Rate Lithium-ion Batteries: Advantageous Effect of Highly Percolated, Electrolyte-philic Microporous Architecture," *J. Memb. Sci.*, **415-416**, 513-519(2012).
- Wang, Y., Travas-Sejdic, J. and Steiner, R., "Polymer Gel Electrolyte Supported with Microporous Pololefin Membranes for Lithium Ion Polymer Battery," *Solid State Ion.*, **148**(3-4), 443-449(2002).
- Stallworth, P. E., Fontanella, J. J., Wintersgill, M. C., Scheidler, C. D., Immel, J. J., Greenbaum, S. G. and Gozdz, A. S., "NMR, DSC and High Pressure Electrical Conductivity Studies of Liquid and Hybrid Electrolytes," *J. Power Sources*, **81-82**, 739-747(1999).
- Kim, K. M., Park, N.-G., Ryu, K. S. and Chang, S. H., "Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ Composite Membrane Electrolytes Prepared by Phase Inversion and Conventional Casting Methods," *Electrochim. Acta*, **51**(26), 563-5644(2006).
- Kim, K. M., Kim, J.-C. and Ryu, K. S., "Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ Composite Electrolytes Prepared by a Phase Inversion Technique Using Dimethyl Acetamide Solvent and Water Non-Solvent," *Macromol. Mater. Eng.*, **291**(12), 1495-1502(2006).
- Christie, A. M., Christie, L. and Vincent, C. A., "Selection of New Kynar-Based Electrolytes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **74**(1), 77-86(1998).
- Abraham, K. M., Jiang, Z. and Carroll, B., "Highly Conductive PEO-like Polymer Electrolytes," *Chem. Mater.*, **9**(9), 1978-1988 (1997).