

Poly(meta-phenylene isophthalamide)를 이용한 리튬이차전지용 PE 분리막의 고내열화 연구

박민아 · 라병호 · 배진영[†] · 김병현* · 최원근*

성균관대학교 고분자공학과, *더블유 스킵 코리아(주)

(2012년 6월 8일 접수, 2012년 9월 10일 수정, 2012년 9월 13일 채택)

A Study on the Improvement of the Thermal Stability of PE Separator for Lithium Secondary Battery Application Using Poly(meta-phenylene isophthalamide)

Mina Park, Byung Ho Ra, Jin-Young Bae[†], Byung-Hyun Kim*, and Won-Kun Choi*

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,
300 Chuncheon-dong, Jangan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

*W-Scope Korea Co., Ltd., 653-7, Gak-ri, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea

(Received June 8, 2012; Revised September 10, 2012; Accepted September 13, 2012)

초록: 본 연구에서는 기존의 이차전지용 폴리에틸렌(PE) 분리막에 poly(meta-phenylene isophthalamide) (Nomex)를 코팅함으로써 뛰어난 내열성을 가진 coated PE 분리막을 제조하였다. 다양한 Nomex 용액 조성과 PE 분리막 코팅 조건에 따라 제조한 분리막의 기계적 및 열적 특성을 열 노출 테스트와 TMA를 이용하여 측정하였고 제조된 코팅 분리막은 기존의 PE 분리막보다 향상된 열 수축률 및 기계적 성질을 보였다. 코팅 분리막의 전기화학적 성질은 이온전도도, 순환 전위-전류법, 충방전 사이클 테스트 등을 이용해 측정하였다.

Abstract: In this study, we prepared separators with improved thermal stability by coating microporous polyethylene (PE) film for lithium secondary battery using poly(meta-phenylene isophthalamide) (Nomex). The mechanical and thermal properties of prepared separators were evaluated by thermal stability test and TMA as a function of the Nomex concentration and coating parameters. The corresponding coated PE separator showed better thermal and mechanical properties than the original PE separator. Electrochemical properties were also assessed by ionic conductivity, cyclic voltammetry and charge/discharge cycle.

Keywords: lithium secondary battery, polyethylene separator, electrolyte, dip coating, Nomex.

서 론

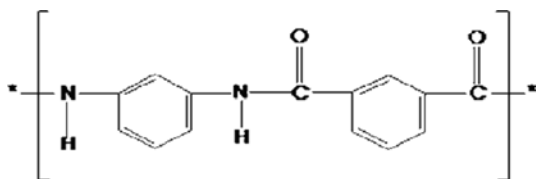
스마트 폰, 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 IT 기기들의 발전과 전기자동차에 대한 관심이 높아짐에 따라 이차전지의 소형화, 고용량화에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있지만, 이를 탑재한 휴대폰이나 노트북 컴퓨터 등의 폭발 및 발화 사고가 빈번하게 발생하고 있어, 이를 해결하기 위하여 이차전지 안정성을 높일 수 있는 연구가 시급한 실정이다.

이차전지 안정성 연구의 가장 큰 이슈로 높은 온도에서 분리막이 과도하게 수축하거나 일정 힘 이상의 외부 충격으로 인하여 분리막이 파손되는 경우, 양극과 음극이 직접적으로 접촉하여 발생하는 전지 내부의 단락을 들 수 있으며, 이는

이차전지의 폭발의 주요 원인으로 생각되고 있다. 따라서 이차전지의 안전성을 확보하기 위하여 분리막은 고온에서 수축이 적어야 하며, 일정한 외부충격에 견딜 수 있는 기계적 강도를 지니고 있어야 한다. 현재 리튬이차전지 분리막의 소재로는 폴리에틸렌(PE)이 주로 사용되고 있는데 이는 외부 단락으로 대전류가 흐를 경우 전지 내의 온도상승으로 인하여 분리막의 미세기공을 막아 리튬 이온의 이동과 이로 인한 전류의 흐름을 차단하는 기능인 shutdown 특성을 지니고 있기 때문이다. 미세기공의 막힘에 의한 shutdown 특성이 작용할 경우 이차전지 내의 추가적인 온도상승을 억제하는데 효과적이므로 분리막의 수축을 줄이고, 단락을 방지하여 이차전지의 안전성을 확보할 수 있다.^{1,2}

외부 단락에 대한 안전성의 확보를 위하여 분리막의 shutdown 특성과 함께 외부적 요인에 의한 추가적인 온도상승에 대한 PE 분리막의 형상 유지력 또한 중요하게 생각되

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: b521@skku.edu



고 있다(Meltdown 특성). Shutdown이 완벽하게 일어나면 이후 잔류 전류는 0 A가 되지만, 이것은 매우 드문 일이며, 전지 내부 온도가 일반적으로 초과한다. 특히 외부 단락 현상에서 이 현상은 단시간 내에 일어나므로 내부의 온도상승이 상당히 진전된다. PE 분리막이 용융점 이상의 온도에서 막 형태를 유지하는 것은 이런 의미에서 매우 중요하며, 막 형상이 단시간에 손실될 경우 전극의 직접 접촉을 유발해 위험한 상태가 되기 때문에 이것을 방지하기 위해 PE 분리막의 내열성을 향상시키는 일은 전지 안전성과 직결된 반드시 해결해야 할 과제이다.

PE 분리막의 내열성을 향상시키는 방법은 크게 3가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 PE와 polypropylene(PP) 필름을 라미네이션하거나³⁻⁵ PE보다 내열성이 뛰어난 재료로 분리막을 제조하는 것이고,^{6,7} 두 번째는 감마선 또는 전자선 등 방사선을 PE 분리막에 조사하여 부분적으로 가교구조를 가진 분리막을 제조하는 방사선 처리이다.⁷⁻⁹ 이는 물리적 화학적 가공에 비하여 물질의 변형을 최소화하면서 기계적 강도와 내열성을 향상시킬 수 있다.¹⁰ 마지막으로 고내열 특성의 유기물을 용액으로 만들어 분리막에 코팅하는 방법으로, 고내열성의 고분자 코팅,¹¹ 유기물과 무기물의 composite 용액 코팅,^{12,13} 유기물 코팅 후 전자선을 쬌여주는 방식이 있다.^{14,15}

본 연구에서는 위 세가지 방법 중에서 제조 비용이 비교적 저렴하고 가장 많이 사용되는 방법인 유기물 용액을 PE 분리막 위에 코팅하는 방법을 사용하였다. 여러 유기재료 중에서도 내열성이 우수한 방향족 poly(meta-phenylene isophthalamide)를 선정하여 코팅 용액을 제조한 후, PE 분리막에 코팅함으로써 뛰어난 내열특성과 통기성의 분리막을 제조한 뒤에 리튬이차전지를 구성하였다.^{16,17}

실 험

시약. 본 연구에서 사용된 방향족 폴리아미드는 poly[*N,N'*-(1,3-phenylene)-isophthalamide]로 Meta계 폴리아미드이다. 이는 Dupont사에서 처음 제조된 것으로 Nomex라 불리기도 하고 Aldrich사의 제품을 구입 사용하였다. Poly[*N,N'*-(1,3-phenylene)-isophthalamide]에 대한 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)을 사용하였고, 이 또한 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. NMP 용매의 첨가제로는 calcium chloride를 사용하였고 Aldrich사의 제품을 사용하였다. Cyclic voltammetry 테스트를 위한 전해질로는 Aldrich사의 LiClO₄

를, 충·방전 테스트를 위한 coin cell 제조에 사용된 전해질로는 Techno semichem사의 1 M LiPF₆ in EC:EMC=3/7(vol/vol)를 사용하였다.

기기. 제조된 분리막의 미세기공 및 두께를 분석하기 위하여 scanning electron microscope(Hitachi Japan사의 S-2400)를 사용하였다. 통기도 측정은 별도로 분리막을 끼워 고정할 수 있는 투과기를 제작하여 100 cc의 공기가 코팅된 분리막을 통과하는 시간을 코팅되지 않은 PE 분리막의 기체 투과 시간과 비교하여 측정하였다. 연결한 장비를 사용하여 측정하였다. 고온에서 분리막의 열 안정성은 TMA(thermomechanical analysis, TMA6100, Seico exstar 6000)를 사용하여 상온에서 180 °C까지의 mechanical strength의 변화를 관찰하는 방법과 150 °C의 convection oven에서 zig에 고정시킨 분리막의 파단 시간을 측정하였다. 제조된 분리막의 이온전도도는 상온에서 AC 임피던스 측정기(Solatron Impedance Analyzer 1260)를 사용하여 측정하였다. 전기화학적 안정성을 측정하기 위하여 순환 전위-전류(WonA tech, CHI600)를 사용하였다. 셀의 방전용량은 충방전기(WBCS 300 battery cyclor)를 이용하여 3.0에서 4.2 V의 작동 전압 범위 내에서 측정하였다.

Poly[*N,N'*-(1,3-phenylene)-isophthalamide] (Nomex) 코팅 용액 제조. Nomex에 대한 용매로 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP), 첨가염으로는 calcium chloride를 사용하여 120 °C에서 30분 동안 교반하여 1%에서 9.5%까지 다양한 조성의 Nomex 함침용액을 제조하였다. 그 후 PE 분리막들 함침용액에 1~10분 함침하는 방법으로 코팅하였고, 코팅 PE 분리막의 두께를 20 μm가 넘지 않도록 조절하였다. Nomex 용액 함

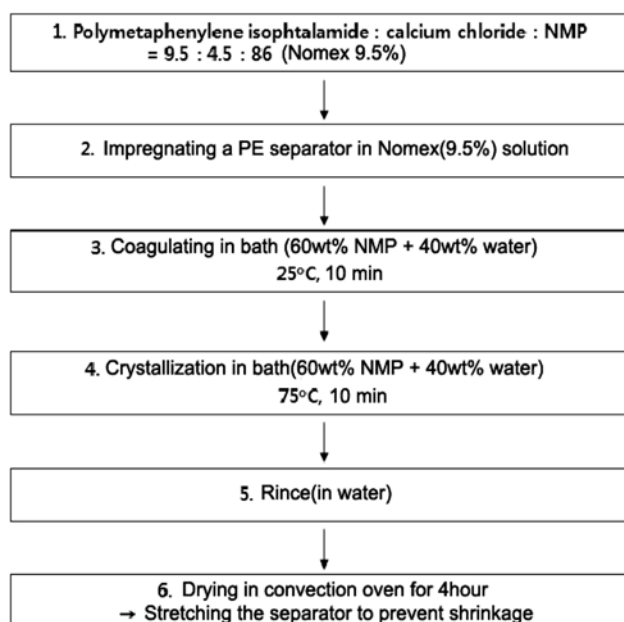


Figure 1. Nomex coating process of PE separator film.

침 후 응고, 결정화, 세정, 건조 등의 공정(Figure 1)을 거쳐 얻어진 분리막의 물성 및 열적, 전기화학적 특성을 측정하였다.

결과 및 토론

코팅 PE 분리막의 물성 분석. 기체 투과도: 상용화된 분리막 제품들은 보통 $0.03\sim 1\ \mu\text{m}$ 의 기공 크기와 30~50%의 기공도를 가지고 있다. 만약 이 범위의 값보다 크거나 작으면 코팅 PE 필름의 함침률이나 기계적 강도는 분리막으로 사용되기에 적절하지 않다. 그러므로 제조된 분리막의 미세기공의 크기나 비율은 가능하면 기존의 분리막과 비슷해야 한다.

1%에서 9.5%까지 다양한 조성으로 제조된 Nomex 용액에 1분 동안 PE 분리막을 함침시킨 후, 기체 투과 시간을 측정 한 결과 Table 1에서 보는 것과 같이 모두 기존의 PE 분리막 보다 기체 투과 시간이 감소한 것으로 측정되었다. 코팅 후 분리막의 두께는 $19.9\ \mu\text{m}$ 으로 코팅 전 PE 분리막의 $19.5\ \mu\text{m}$ 에 비하여 코팅층이 약 $0.4\ \mu\text{m}$ 코팅된 것으로 측정되었다. Nomex 5% 용액까지는 기체 투과 시간을 측정 가능했으나, Nomex 6~9.5% 용액에 함침시킨 분리막은 기공이 완전히 막혀서 shutdown되어 기체 투과 시간을 측정할 수 없었다. 균형시간의 단축, salt-leaching-out 시간의 증가, 린스 시간의 증가 등 다양한 기공도 향상 방법을 시도하였으나 Table 2에서 보는 것과 같이 기존 PE 분리막 대비 코팅 PE 분리막의 통기도는 38% 이상 감소하였다.

Scanning Electron Microscope(SEM): 전해액의 전극 사이 보유량은 충-방전 효율에 큰 영향을 미친다. 따라서 코팅된 PE 분리막의 열적 특성이 크게 향상되었다고 하더라도

Table 1. Air Permeability versus Nomex Concentration

Nomex concentration (%)	Air permeation time (sec/100cc)
Origin	57
1	75
2	84
3	87
5	90
6 ~ 9.5	Shut down

Table 2. Reduced Air Permeation of PE Separator upon Nomex Coating

Nomex concentration (%)	Air permeation time (s)	Reduced amount of air permeation (sec/100 cc)
Origin	57	
3	79	38(%)
5	88	54(%)

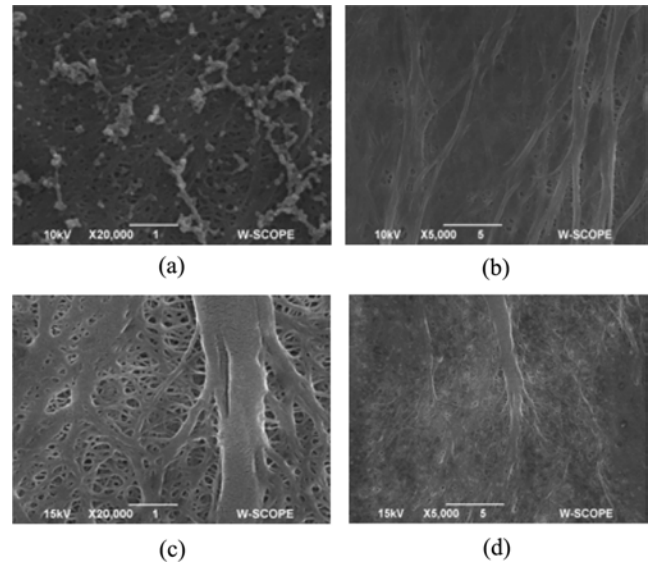


Figure 2. SEM images of Nomex coated PE separators: (a) X20000, Nomex9.5%; (b) X5000, Nomex9.5%; (c) X20000, Nomex5%; (d) X5000, Nomex5%.

분리막 내에 일정 비율 이상의 미세기공이 유지되지 않으면 이차전지로 적용될 수 없다. 충-방전 특성 외에도 shutdown 특성 및 기계적 강도에도 영향을 미치기 때문에 두께 및 미세기공의 관찰은 매우 중요하다. Figure 2은 Nomex 용액에 함침시킨 PE 분리막 표면의 SEM 사진이다.

Figure 2(a), (b)의 SEM 사진을 통하여 고농도 Nomex 용액 사용 시, 미세기공이 거의 닫혀있고 shutdown 거동을 확인할 수 있다. 하지만, 5% 용액에 함침시킨 PE 분리막인 (c), (d)를 보면 분리막이 연신된 방향을 따라서 미세기공이 존재하고 Nomex가 분리막 내에 균일하게 코팅된 형상을 확인할 수 있다.

Figure 2에서 확인한 결과로부터, Nomex 함량 5% 이하의 용액 조성 등 비교적 낮은 농도의 NMP 용액에서 PE 분리막을 코팅함으로써 용액의 흐름성 때문에 분리막을 더 균일하게 함침시킬 수 있고, 일정 비율 이상의 미세기공을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

열적 특성: Nomex 코팅으로 인해 분리막 내에서 물리적으로 결합이 이루어진 PE 분리막은 열에 대한 고분자의 변형을 줄여 열적 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.^{5,6} 본 실험에서는 리튬 이차전지용 상용 PE 분리막의 고온에서의 열적 변형을 감소시키기 위해 Nomex의 조성 및 함침시간의 영향을 평가하기 위하여 다양한 조건에서 코팅 PE 분리막을 제조한 뒤 zig에 고정시킨 후 $150\ ^\circ\text{C}$ convection oven에 위치하여 분리막의 파단 시간을 측정하였다.

Table 3의 열 노출 테스트의 결과를 보면 기존의 PE 분리막보다 코팅 PE 분리막의 파단 시간이 모두 높게 나왔고, 함침 용액의 농도가 높을수록 고온($150\ ^\circ\text{C}$)에서 분리막의 파단 시간이 더 긴 것을 확인할 수 있다. Table 4에서는 Table 1의

Table 3. PE Separator Breakdown Time at 150 °C as a Function of Nomex Concentration

Nomex concentration (%)	Breakdown time at 150 °C (s)
Origin	300 s
1	334 s
2	341 s
3	420 s
5	655 s
9.5	3600 s

Table 4. Enhanced Thermal Stability of Nomex Coated PE Separator

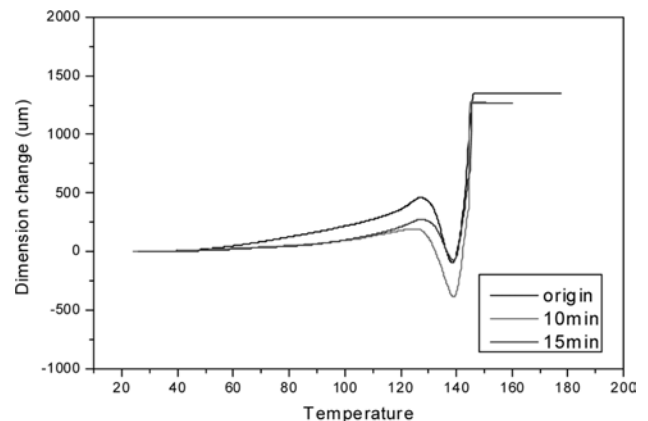
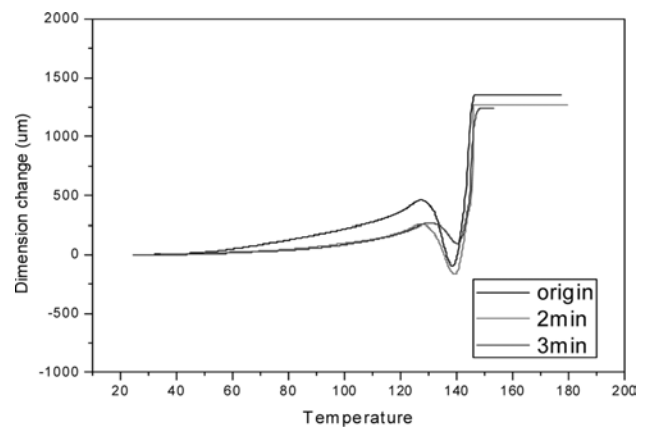
Nomex concentration (%)	Breakdown time at 150 °C (s)	Increased amount of thermal exposure time
Origin	300	
3	432	40(%)
5	766	58(%)

기체투과도 결과를 고려해 shutdown 거동을 보인 6~9.5% 용액구성을 제외하고 비교적 열 노출 테스트 결과 값이 향상된 Nomex 3%와 5% 함침용액 사용시 열 노출 시간 증가분이 각각 40%와 58%를 나타내는 결과를 보인다. 한편, Nomex 3%와 5% 용액 샘플에 대하여 분리막이 감겨져 있는 방향(machine direction; MD)과 직각을 이루는 방향(transverse direction; TD)으로 TMA를 측정하였다.

분리막의 경우 연신 공정으로 인해 고온에서 수축률이 크다. 하지만, winding에 의해 MD 방향으로 tension이 가해져 수축에 의한 단락 위험은 적은 반면, TD 방향의 수축률은 전지 안전성에 큰 영향을 미치기 때문에 본 연구에서는 TD 방향의 분리막의 거동을 관찰하였다. 그리고 Table 2에서 나타난 기체투과도 결과와 Table 3의 열 노출 테스트 결과로부터, 기존에 1분 동안 함침시킨 코팅 시간을 각각 Nomex 3% 용액은 10분/15분, 5% 용액은 2분/3분 동안 함침시켜 코팅 PE 분리막을 제조하였다.

Figure 3과 Figure 4의 결과를 고려하면 적정 Nomex 농도 용액에서 제조된 PE 분리막은 기존의 PE 분리막보다 모두 열 팽창률(상온~120 °C 온도 영역)과 열 수축률(120~150 °C 온도 영역)이 감소한 것을 관찰할 수 있다. 또한 함침시간이 길어져도 열 팽창률과 열 수축률이 감소한 것을 관찰할 수 있다. 이는 고내열성 Nomex 코팅에 의하여 PE 분리막에 우수한 코팅 도막이 형성되어 내열성이 증가하여 열 팽창률 및 열 수축률이 향상된 것으로 사료된다.

전기화학적 특성 분석. 이온전도도: 다양한 농도의 Nomex 용액의 함침공정을 통해 제조된 코팅 PE 분리막의 물성 특성을 측정한 결과로부터, 비교적 적은 농도인 Nomex 3% 용액에 15분 함침시킨 PE 분리막이 기존의 분리막과 비교하여

**Figure 3.** TMA thermograms of pristine and Nomex(3%) coated PE separators in TD direction.**Figure 4.** TMA thermograms of pristine and Nomex(5%) coated PE separators in TD direction.

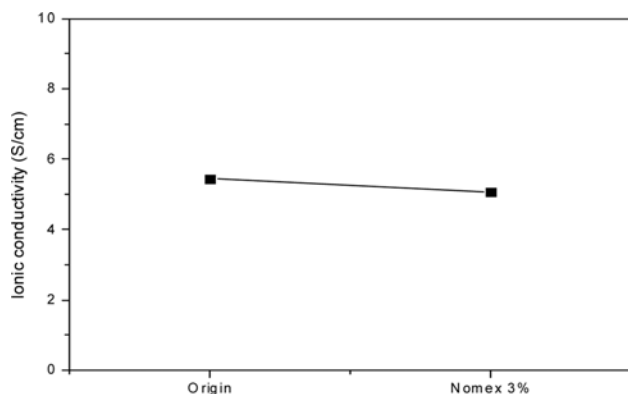
적은 열 팽창률 및 열 수축률을 보여줄 뿐 아니라 PE 분리막의 미세기공을 막는 shutdown 온도 범위를 증가시켜 이차전지의 안정성을 크게 향상시킬 수 있을 것이 기대되었다. 이렇게 최적화된 Nomex 코팅 분리막으로 구성된 이차전지의 전기화학적 특성은 이온전도도, 순환 전위-전류법, 충·방전 사이클 테스트 등을 이용하여 조사하였다.

교류 임피던스법에 의하여 제조된 PE 분리막의 이온전도도를 측정하였다. Table 5는 기존의 분리막과 코팅 PE 분리막의 임피던스 값에 의하여 이온전도도를 각각 측정하였다. 기존 PE 분리막의 이온전도도가 $5.44(10^{-4})(S/cm)$ 인 반면, 코팅 PE 분리막은 약간 감소한 값으로 $5.05(10^{-4})(S/cm)$ 의 이온전도도를 나타내었다(Figure 5).

리튬이차전지용 분리막의 전해액과의 친밀도는 전지성능에 민감하게 작용되는 특성이다. 전지 내에서 분리막은 전해액을 충분히 머금고 있어야 리튬 이온의 분리막을 통한 이동이 잘 이루어져 전지 성능을 향상시킬 수 있다. Nomex 코팅된 PE 분리막의 고내열성, 고내구성 방향족 폴리아미드 도막형

Table 5. Impedance and Ion Conductivity of Pristine and Nomex(3%) Coated PE Separators

	Thickness (μm)	Area (cm^2)	Impedance (Ω)	Ion conductivity (10^{-4} S/cm)
Origen	19.5	1.76625	2.03	5.44
Nomex(3%) coated PE separator	19.9	1.76625	2.23	5.05

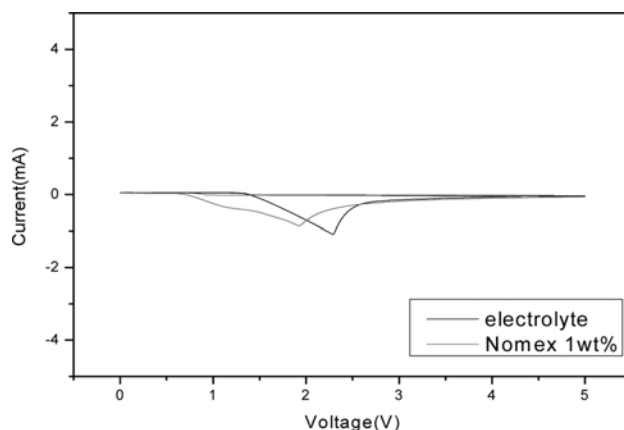
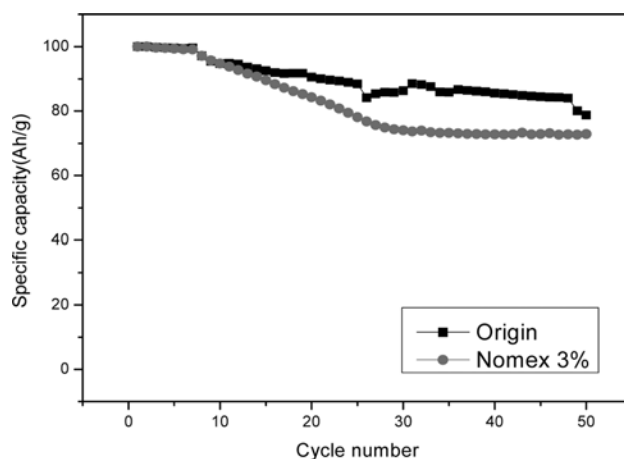
**Figure 5.** Ion conductivity of pristine and Nomex(3%) coated PE separators.

성은 전해액에 담그었을 때 부풀어 오름이 적어서 함침률에 영향을 미치고 함침률이 줄어들었을 때 그만큼 분리막 내의 전해액도 줄어들어 이온전도도에 영향을 미친 것으로 예상된다. 하지만, 이온전도도가 크게 차이 나지 않는 것으로 보아 Nomex 고분자의 함침률 및 이온전도도의 변화는 거의 없다고 할 수 있다. 이는 Nomex 코팅 PE 분리막은 전해액 친밀도와 전해액 함침률에 영향을 미치지 않으면서 전지의 열안전성을 크게 향상시킬 수 있는 것으로 해석된다.

순환 전위-전류: 전지의 충-방전 특성 측정에 앞서 제조된 코팅 PE 분리막이 전지 내에서 사용되었을 경우 전해질과의 반응성 여부 및 전기 화학적 안전성을 검토하기 위해서 주사 속도가 100 mV/sec 이고, 0~5 V 영역에서 순환 전위-전류 거동을 측정하였다. 0.1 M LiClO₄/NMP의 전해질에 1 wt%의 Nomex를 첨가하여 측정한 순환 전위-전류값을 보면 0 mA를 유지하던 전류값이 전압 2 V 근처에서 -1 mA로 떨어진 것을 볼 수 있다(Figure 6).

이는 이온이 관여된 산화-환원 반응으로 볼 수 있지만 기존의 전해질도 2~2.5 V 사이의 전압에서 전류값이 -1 mA를 나타내는 비슷한 거동을 보이기 때문에 이 구간에서 Nomex 성분으로 인한 산화-환원 등의 화학적 변화가 일어나지 않고 전기 화학적으로 안정한 것을 알 수 있다.

충-방전 특성: Nomex로 코팅된 PE 분리막이 리튬이차전지의 분리막으로 사용될 때의 충-방전 특성을 알아보기 위해 질소 환경의 glove box 내에서 coin cell을 제작하였다.

**Figure 6.** Cyclic voltamogram of Nomex in 0.1 M LiClO₄/NMP solution.**Figure 7.** Charge-discharge profiles of pristine and Nomex(3%) coated PE separators.

3.0~4.2 V의 전위구간에서 1/2 C의 전류밀도로 50 cycle의 충-방전 테스트를 실시하여 방전용량을 측정하였다.

Figure 7에서 보는 것과 같이 기존의 PE 분리막의 방전용량 값은 비교적 완만하게 감소하는 것에 반해, Nomex 3% 용액에서 제조된 코팅 PE 분리막의 방전용량은 초기에는 PE 분리막과 비슷한 값의 방전 용량을 나타내었지만 10 사이클 이후로 10% 정도의 용량 감소가 발생했다. 하지만, 30 사이클 이후 서서히 용량이 감소하고 두 분리막의 방전용량의 감소폭이 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 50 사이클 후, 두 분리막의 방전용량이 5% 미만의 차이 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

결론

범용 PE 분리막의 내열특성을 향상시키기 위해 유기물 코팅 재료로 poly[N,N'-(1,3-phenylene)-isophthalamide](Nomex)

를 선정하였고, 1에서 9.5%까지 다양한 조성의 NMP 함침용액을 제조하였다. 함침용액의 농도뿐만 아니라 함침시간을 변화시킨 후 응고, 결정화, 세정, 건조 등의 공정을 거쳐 제조된 코팅 PE 분리막의 물성 및 전기화학적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

코팅 용액 내 Nomex의 함량이 높아질수록 PE 분리막의 내열성은 증가하였다. 반면, Nomex의 함량이 높아질수록 코팅두께도 기하급수적으로 증가하였으며, 이온전도도와 밀접한 관련이 있는 기체 투과 시간은 급격히 감소하였다.

유기물의 코팅으로 인한 기공의 부분적인 폐쇄로 PE 분리막에 비하여 이온전도도가 다소 감소하였으나 그 차이가 미미하고 전지의 충방전 테스트에서도 5% 미만의 성능 저하만이 발생하였다.

Nomex의 함량 3%의 NMP 용액을 15분간 함침했을 때 이차전지 분리막으로서 가장 적합한 내열 및 전기 화학적 특성을 나타내었다.

상기의 결과들을 통하여 기존의 PE 분리막에 Nomex를 단순 코팅함으로써 기존의 PE 분리막에 비하여 내열성과 기계적 물성이 향상된 이차전지의 분리막을 제조할 수 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. K. Ozawa, *Solid State Ionics*, **69**, 212 (1994).
2. F. C. Laman, M. A. Gee, and J. Denovan, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L51 (1993).
3. P. Arora and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
4. J. Jundquist, C. Landsager, N. Palmer, and H. Troffkin, US Patent 4650730 (1988).
5. J. Jundquist, C. Landsager, N. Palmer, and H. Troffkin, US Patent 4731304 (1988).
6. H. M. Fisher and C. G. Wensley, US Patent 6368742 (2002).
7. T. H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase, and T. Sakasi, *J. Power Source*, **181**, 155 (2008).
8. J. Y. Sohn, J. S. Im, S. J. Gwon, J. Shin, J. H. Choi, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **32**, 598 (2008).
9. J. S. Im, J. Y. Son, J. H. Shin, Y. M. Lim, J. H. Choi, J. S. Kim, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **34**, 74 (2010).
10. A. B. Charya, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 371 (2000).
11. Y. S. Chung, S. H. Yoo, and C. K. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **9**, 4346 (2009).
12. H. S. Jeong, K. C. Kim, and S. Y. Lee, *J. Korean. Electrochem. Soc.*, **12**, 324 (2009).
13. H. S. Jeong, J. H. Noh, C. G. Hwang, C. G. Hwang, S. H. Kim, and S. Y. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **211**, 420 (2010).
14. Y. S. Chong, S. H. Yoo, and C. K. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4346 (2009).
15. M. Kim, J. Y. Shon, Y. C. Nho, T. W. Lee, and J. H. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A31 (2010).
16. S. Nishikawa, US Patent 0165450 (2011).
17. S. Nishikawa, US Patent 0143185A1 (2011).