Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 11, No. 2, 2008, 125-129

불화 알루미늄을 포함하는 표면 개질된 분리막으로부터 제조되는 리튬이온폴리머전지의 싸이클 특성에 관한 연구

어승민 · 김동원*

한밭대학교 응용화학과

(2008년 5월 16일 접수 : 2008년 5월 23일 채택)

Cycling Performances of Lithium-Ion Polymer Cells Assembled with Surface-Modified Separators Containing Aluminum Fluoride

Seung-Min Eo and Dong-Won Kim*

Department of Applied Chemistry, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received May 16, 2008 : Accepted May 23, 2008)

초 록

리튬이온폴리머전지는 휴대용 전자기기와 전기자동차 등의 차세대 동력원으로 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 폴리에틸렌 분리막에 소량의 무기 화합물과 고분자를 코팅하여 제조된 표면 개질 분리막을 리튬이온폴리머전지에 적용함으로써 전지 특성을 향상시키고자 하였다. 불화 알루미늄과 아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체를 폴리에틸렌 지지체에 코팅하여 얻어진 표면 개질 분리막을 이용하여 제조된 리튬이온폴리머전지는 충·방전 싸이클 과정 중에 균일한 전도성 고체 전해질 계면이 전극 표면에 형성되어 낮은 계면 저항값을 보였으며, 이에 따라 불화 알루미늄을 포함하고 있지 않는 리튬이온폴리머전지와 비교하여 싸이클 특성과 고율 방전 특성이 크게 향상되었다. 표면 개질된 분리막을 이용하여 제조된 리튬이온폴리머전지를 0.5 C rate로 충·방전한 결과, 초기 방전용량 150 mAh/g을 나타내었으며, 300 싸이클에서 133 mAh/g의 방전 용량을 유지하여 우수한 용량 보존특성을 나타내었다.

Abstract : Rechargeable lithium-ion polymer batteries have been considered to be next-generation power sources for portable electronic devices and electric vehicles. In this work, we tried to improve the cycling performances of lithium-ion polymer cells by coating aluminum fluoride and acrylonitrile-methyl methacrylate copolymer to the polyethylene separator. It was found that the addition of aluminum fluoride to the surface-modified separator reduced the interfacial resistances and thus the cell exhibited a less capacity fading and better high rate performance. The cell showed an initial discharge capacity of 150 mAh/g and good capacity retention at 0.5 C rate.

Keywords : Aluminum fluoride, Surface-modified separator, Lithium-ion polymer cell, Cycling performance.

1. 서 론

최근 리튬이차전지는 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등을 비롯한 휴대용 전자제품의 전원으로서 뿐만 아니라 전동공구, 전기자전거, 전기자동차 등의 중대형 전원으로 그 응용이 급속히 확대되고 있다. 이와 같은 응용 분야의 확대 및 수요의 증가에 따라 전지의 외형적인 모양과 크기도 다양하게 변하고 있으며, 기존의 소형전지에서 요구되는 특성보다 더욱 우수한 수명 특성과 출력 특성이 요구되고 있다. 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입, 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 두 전극 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 전해액을 주입시켜 제조되는데, 상기 양극 및 음극에서 리튬 이온의 삽입, 탈리에 의한 산화, 환원 반응에 의하여 전기가 생성 또는 소비된다. 여기서 다공성 분리막은 양극과 음극 사이의 물리적인 접촉을 방지하며 기공을 통하여 리튬 이온을 통과시키는 역할을 한다. 특히 분리막 그 자체는 충·방전시 전기화학적 반응에 참여하지는 않지만 공극율, 친수성, 재질 등에 따라 전지 성능 및 안전성에 큰 영향을 미칠 수 있다. 현재 시판중인 리튬이온전지의 대부분은 양극과 음극의 단락을 방지하고자 폴리올레핀계 분리막을 사용하고 있다. 한편 겔 상의 고분자 전해질을 사용하는 리튬이온폴리머전지는 액체 전해질을 사용하는 리튬이온전지의 누액 가능성과 폭발 위험성을 제거한 것이 큰 장점이며, 다양한 형태의 전지 설계가 가능한 특징이 있다. 그러나 겔 고분자 전해질은 기계적 강도가 취약하여 리튬이온폴리머전지의 전해질로 적용하기에 많은 문제점을 갖고 있어, 최근에는 겔상의 고분자 전해질을 폴리올레핀 분리막과 함께 사용하려는 시도가 이루어지고

*E-mail: dwkim@hanbat.ac.kr

있다.[1-5] 이와 같은 방법으로 제조되는 리튬이온폴리머전지는 리튬이온전지와 비교하여 수명특성과 고율특성이 액체 전해질을 사용하는 리튬이온전지에 비해 저하되는 문제점이 있다. 이들 문제점을 해결하기 위하여, 여러 가지 유기 및 무기 첨가제를 이용하여 싸이클 특성을 개선하고자 하는 시도가 다각적으로 진행되고 있다.[6-10] 본 연구에서는 리튬이온폴리머전지의 충·방전 반응 시 전극 표면에 균일한 전도성 고체 전해질 계면을 형성하여 계면 저항을 낮추고 싸이클 특성을 향상시킬 수 있는 불화 알루미늄과 전해액과 친화성이 있는 아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체를 폴리올레핀 지지체 양면에 코팅시킨 표면 개질 분리막을 제조하고, 이들을 리튬이차전지에 적용함으로써 전해액 누액방지는 물론 싸이클 특성 및 고율 방전 특성을 개선하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 고분자 합성

에멀젼 중합법으로 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트 공중합체를 합성하기 위하여, 교반기, 냉각기, 질소 흡입구, 반응물 주입구가 구비된 중합 반응기를 설치한 후, 고순도 질소를 사용하여 60°C에서 1시간 동안 flushing 한다. 얻고자 하는 공중합체의 조성에 상응하는 아크릴로니트릴(acrylonitrile, AN)과 메틸 메타크릴레이트(methyl methacrylate, MMA) 단량체를 정량하여 이차 증류수에 녹인다. 여기에 sodium lauryl sulfate, potassium hydrogen phosphate, potassium persulfate를 첨가한다. 단량체, 개시제, 유화제 등의 혼합물이 완전히 혼합되면 이 용액을 반응기에 주입하여 60°C에서 6시간 반응을 진행시킨 후, 생성된 용액을 라텍스의 응집을 일으키는 $Al_2(SO_4)_3$ 수용액에 침전시킨다. 침전된 고분자를 여과지를 이용하여 여과하고, 다시 뜨거운 이차 증류수로 세척하여 미반응 단량체, 개시제, 유화제 등을 제거하며, 위의 과정을 5번 반복한다. 걸러진 생성물을 100°C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하면 최종적으로 흰색의 공중합체 분말을 얻을 수 있다. 합성하여 얻어진 공중합체의 조성을 ^{1}H NMR 스펙트럼을 이용하여 분석한 결과, 아크릴로니트릴 84 몰%, 메틸 메타크릴레이트 16 몰% 이었다.

2.2 표면 개질된 분리막의 제조

합성하여 얻어진 공중합체를 디메틸포름아마이드 용매에 2 중량%로 용해시킨 후, 여기에 불화 알루미늄(AlF_3, 99.9%)을 고분자 중량 대비 1 중량% 첨가하여 혼합한다. 두께 18 μm, 공극율 50%인 다공성 폴리에틸렌 분리막(Asahi Kasei) 양면에 딥 코팅법을 이용하여 고분자 용액을 코팅시킨 후, 이들을 증류수가 담긴 용기에 침지함으로써 상전이(phase inversion)를 진행시켰다. 상전이 후 이들을 꺼내어 증류수로 깨끗이 세척한 후, 진공 오븐에서 24시간 건조시키면, 불화 알루미늄을 포함하는 고분자가 폴리에틸렌 지지체 양면에 균일하게 코팅된 표면 개질 분리막이 얻어진다.

2.3 고분자 전해질의 제조 및 전기화학적 특성

위에서 제조한 표면 개질 분리막을 액체 전해질에 1시간 동안 담가두어 활성화시킨다. 이들을 전해액에 침적시키면 다공막 내부로 전해액이 확산되어 침투할 뿐 아니라, 다공막 표면의 고분자가 겔화되어 이온 전도성을 갖게 된다. 이 때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트(부피비 1/1) 혼합용매에 1 M의 농도로 $LiClO_4$ 염을 녹인 것을 사용하였다. 겔화된 고분자 전해질을 꺼내어 두 개의 스테인레스 전극 사이에 샌드위치 시킨다. 이 시편들의 이온 전도도는 임피던스 분석기를 사용하여 a.c.impedance 스펙트럼을 얻음으로써 구하였다. 고분자 전해질의 전기화학적 안정성 범위를 측정하기 위하여 선형주사전위(linear sweep voltammetry, LSV) 실험을 수행하였다. 작업 전극으로는 스테인레스 금속(stainless steel, SS) 전극을, 기준 전극과 상대 전극으로는 리튬 전극(Li)을 사용하여 일정한 속도로 전압을 인가하여 전류를 측정하였다. 전압은 제조된 셀의 개회로 전압(open circuit voltage)에서 시작하여 양의 방향으로 1 mV/sec의 속도로 증가시켰으며 전압 변화에 따른 전류 변화로부터 분해 전압을 구하였다.

2.4 리튬폴리머이차전지 제조 및 특성 평가

카본 활물질을 이용하여 음극을 제조하는 과정은 다음과 같다. 바인더로 사용되는 poly(vinylidene fluoride)(PVdF)를 n-methyl pyrrolidone(NMP)에 완전히 녹인 후, 이 혼합액에 도전재인 super-P carbon과 활물질, MCMB(mesocarbon microbeads)를 정량하여 넣고 교반한다. 혼합시 전극 슬러리의 균일한 혼합을 위하여 슬러리가 담긴 비이커병에 지르코니아 볼을 넣고 mechanical mixer를 사용하여 교반시켰다. 완전한 혼합이 이루어진 슬러리 용액을 구리 호일 위에 도포하고 건조한 후, 롤 프레스를 사용하여 라미네이션 공정을 거쳤다. 이는 활물질/도전재/바인더의 상호결합력을 향상시키고, 구리 집전체에 이들 물질을 효과적으로 결착시키기 위해서다. 압착 공정이 끝난 후, 적당한 크기로 음극을 재단하여 100°C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조시켰다. 양극은 $LiCoO_2$, 도전재, 바인더로 구성되며, 동일한 방법으로 알루미늄 집전체에 도포하여 압착한 후 사용하였다. 위에서 제조한 카본 음극, 고분자 전해질 및 $LiCoO_2$ 양극을 이용하여 리튬이온폴리머전지를 제조하였다. 전해액에 활성화시켜 겔화된 고분자 전해질을 양극 위에 올려놓고, 다시 여기에 음극을 올려놓고, 알루미늄 파우치로 진공 포장하여 셀을 제조하였다. 모든 셀의 제조 실험은 아르곤 가스가 채워진 글로브박스 내에서 진행되었다. 셀의 충·방전 실험은 Toyo사의 충방전기를 사용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리에틸렌 지지체 양면에 불화 알루미늄과 아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체를 다공질로 코팅하여 표면 개질된 분리막을 얻었다. 이 때, 불화 알루미늄의 첨가에 따른 효과를 체계적으로 분석하기 위하여 불화 알루미늄 없이 아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체만으로 코팅하여 분리막을 얻었다. 사용된 폴리에틸렌 분리막과 표면 개질된 분리막의 전자 현미경 사진을 Fig. 1에 실었다. 여기서 (a)는 표면 개질된 분리막 제조시 사용된 폴리에틸렌 지지체를, (b)는 불화 알루미늄을 포함하지 않는 고분자만 코팅하여 얻은 표면 개질 분리막을, (c)는 불화 알루미늄을 포함하는 고분자를 코팅하여 얻은 표면 개질 분리막을 나타낸다. Fig. 1로부터 표면 개질된 분리막 표면에 고분자와 불화 알루미늄이 균일하게 코팅되어 있으며, 수 많은 기공이 형성되었음을 관찰할 수 있는데, 이는 상전이 과정 중에 디메틸포름아마이드 용매와 물 사이에 효과적인 자리 교환이 일어났기 때문이다. 이 때 분리막 양면에 코팅된 고분자 층에 존재하는 기공들은, 전해액 침적시 전해액을 효과적으로 흡습(uptake) 해주는 역할을 해 주며, 흡습된 전해액에 의해

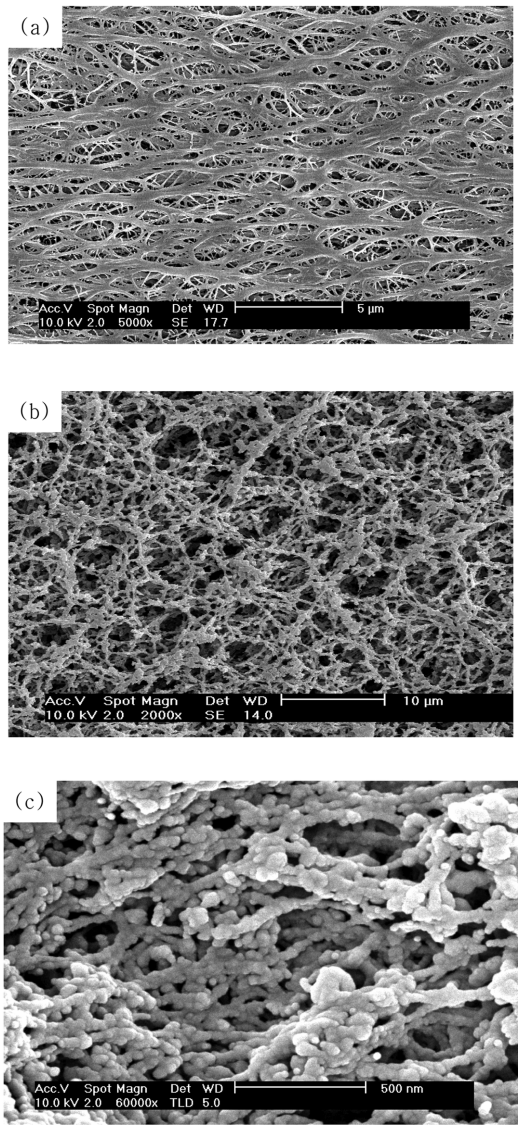

Fig. 1. SEM images of PE and surface-modified separators. (a) PE separator, (b) poly(AN-*co*-MMA) coated PE, (c) poly(AN-*co*-MMA)/AlF_3 coated PE.

코팅된 고분자 층은 물리적으로 겔화(gelation)하여 흡습된 전해액의 누액을 억제할 수 있다. 여기서 폴리에틸렌 멤브레인 지지체 양면에 코팅된 고분자 층의 두께는 2~4 μm 범위의 값을 보였다.

불화 알루미늄을 포함하지 않는 표면 개질 분리막과 불화 알루미늄을 포함하는 표면 개질 분리막을 전해액에 침적시켜 겔화된 고분자 전해질(gel polymer electrolyte, GPE)을 얻었다. 얻어진 고분자 전해질을 이용하여 Li/GPE/SS 셀을 제조한 후, 개회로 전압으로부터 양의 방향으로 1 mV/sec 의 속도로 전압을 인가하여 Fig. 2와 같은 선형주사전위 곡선을 얻었다. 전압이 증가함에 따라 전류가 급격히 증가하는 지점으로부터 얻어진 분해전압은 불화 알루미늄을 포함하지 않는 경우와 포함하는 경우에 대해 각각 4.9, 5.0 V 이었다. 이러한 결과는 사용된 고분자 전해질이 최소한 4.9 V까지는 산화반응 없이 전기화학적으로 안정하다는 것을 의미한다. 위의 결과로부터 주목할 점은, 불화 알루미늄을 포함하는 표면 개질 분리막을 사용하여 제조된 고분자 전해질의 전기화학적 안정성이 불화 알루미늄을 포함하지 않는 경우와 비교하여 약 0.1 V 정도 높다는 사실이다. 이와 같은 사실은 표면 개질 분리막에 첨가된 불화 알루미늄이 전해질의 산화 반응에 대한 안정성을 향상시킨다는 것을 의미한다. 이는 고분자 전해질 내에서 Al^{3+} 이온과 ClO_4^- 이온 사이에 강한 정전기적 인력이 작용하여 ClO_4^- 음이온의 산화 반응을 억제하기 때문인 것으로 판단된다. 제조된 고분자 전해질의 이온 전도도는 상온에서 불화 알루미늄의 첨가에 관계없이 2.0×10^{-3} S/cm 이었다.

카본 음극과 $LiCoO_2$ 양극을 사용하여 리튬이온폴리머전지를 제조하여 싸이클 특성을 평가하였다. 제조된 셀의 충·방전 테스트는 다음과 같은 방법으로 진행되었다. 먼저 셀의 formation을 위하여 0.05 C의 낮은 정전류로 4.3 V까지 충전하고, 10분간의 휴지기를 거쳐, 다시 동일한 전류 밀도로 3.0 V까지 방전하였다. Formation이 완료된 셀을 3.0~4.3 V 전압 범위에서 0.5 C의 전류로 충전시에는 정전류 & 정전압 (충전 전류의 20% 도달 시점) 방법으로, 방전시에는 정전류 방법으로 충·방전을 반복하였는데, 이 때 얻어진 싸이클에 따른 충방전 곡선이 Fig. 3에 실려 있다. Fig. 3의 충방전 곡선으로부터 알 수 있는 사실은, 충전이 완료된 후 10분간의 휴지기를 거쳐 방전이 시작될 때 셀의 전압 강하가 매우 작으며, 충전시 전체 용량에서 정전류 방법에 의해 충전되는 셀의 용량이 전체의 90% 이상을 차지

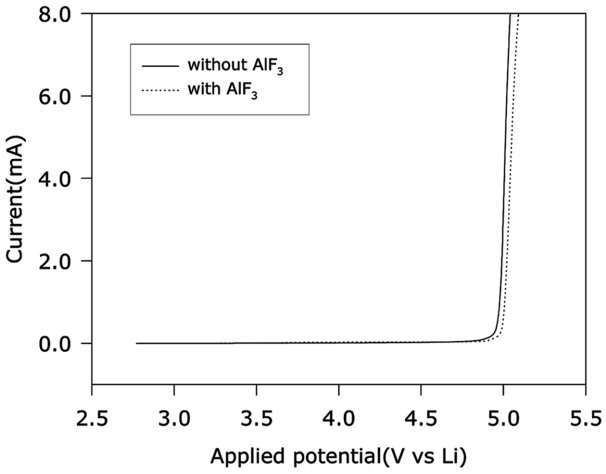

Fig. 2. Linear sweep voltammetry curves of the cells prepared with surface-modified separators (scan rate = 1 mV/s).

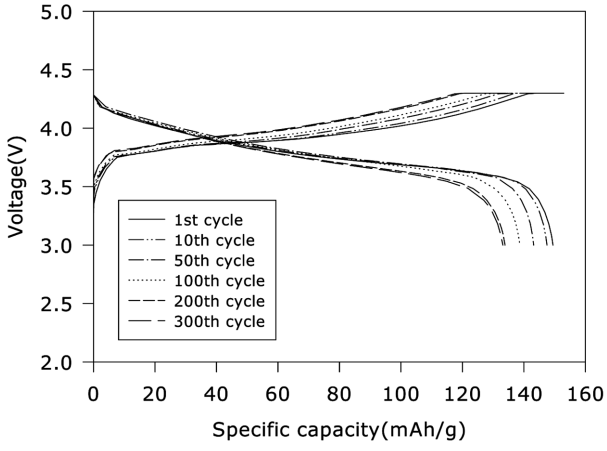

Fig. 3. Charge and discharge curves of the lithium-ion polymer cell assembled with surface-modified separator containing AlF_3 (0.5 C CC & CV charge, 0.5 C CC discharge).

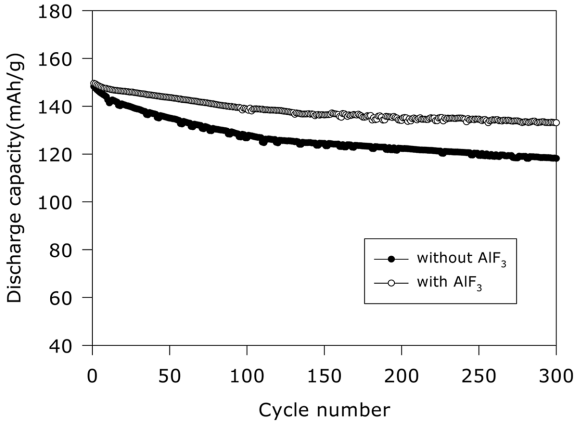

Fig. 4. Discharge capacity of lithium-ion polymer cells as a function of cycle number (0.5 C CC & CV charge, 0.5 C CC discharge).

한다는 점이다. 이와 같은 사실은 제조된 셀의 내부 저항이 작아 셀이 정상적으로 작동한다는 것을 의미하며, 따라서 전극 활물질이 발현할 수 있는 용량을 최대로 발현할 수 있다는 것을 의미한다. 실제로 첫 번째 싸이클에서 얻어진 셀의 초기 용량은 $LiCoO_2$를 기준으로 149.6 mAh/g의 높은 값을 나타내었다. 한편 셀의 충방전 효율은 싸이클이 진행됨에 따라 점차로 증가하였으며, 5회 싸이클 이후부터는 99% 이상의 정상적인 효율을 유지하였다.

불화 알루미늄을 포함하지 않는 표면 개질 분리막과 포함하는 표면 개질 분리막을 이용하여 제조된 리튬이온폴리머전지의 싸이클수에 따른 방전 용량의 변화를 Fig. 4에 실었다. 두 시스템의 초기 용량을 비교해 보면, 불화 알루미늄의 유무에 관계없이 거의 동일한 값을 가짐을 알 수 있다. 그러나 싸이클이 진행됨에 따라 관찰되는 방전 용량의 거동은 불화 알루미늄 유무에 큰 영향을 받음을 알 수 있다. 즉, 불화 알루미늄을 포함하는 표면 개질 분리막을 이용하여 제조된 리튬이온폴리머전지의 싸이클 특성이 첨가하지 않은 경우보다 더 우수함을 알 수 있다. 불화 알루미늄을 포함하는 셀은 300회 싸이클에서 133.1 mAh/g의 값을 보여 초기 용량 대비 89.0%의 높은 용량을 유지하였다. 이와 같은 결과는 표면 개질 분리막에 포함된 불화 알루미늄이 리튬이온폴리머전지의 싸이클 특성 향상에 기여하고 있음을 의미하는 것이다.

불화 알루미늄 유무에 따른 싸이클 특성의 차이를 이해하기 위하여 300회 싸이클을 반복하기 이전과 이후 셀의 교류 임피던스 스펙트럼을 분석하였다. 모든 경우 셀의 완전 방전 상태(fully discharged state)에서 임피던스가 측정되었고, 그 결과가 Fig. 5에 실여있다. Fig. 5(a)에서 관찰되는 것처럼, 충방전 이전 셀의 임피던스에서는 계면 저항에 해당하는 반원을 거의 관찰할 수 없는데, 이는 셀 내부에서 전기화학반응이 진행될 정도로 전극 및 전해질이 활성화되지 않았기 때문이다. 충방전 테스트에 앞서 셀을 저 전류에서 화성(formation) 공정을 거치는 이유는 활성화 과정을 거쳐 충·방전 반응을 원활하게 일어날 수 있게 하기 위함이다. 고주파 영역에서 임피던스 곡선이 x축과 교차하는 지점의 임피던스 값으로부터 전해질의 저항값을 구할 수 있는데, Fig. 5(a)에서 보여지는 것처럼 불화 알루미늄의 유무에 관계없이 저항값은 동일한 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 첨가된 불화 알루미늄이 이온 전도 특성에는 크게 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 한편 300회의 싸이클을 완료한 셀에

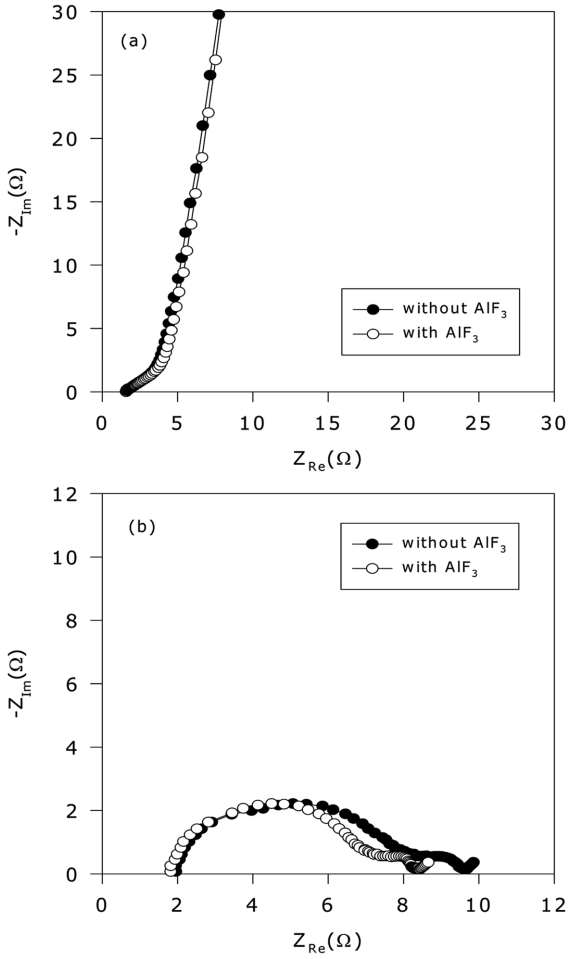

Fig. 5. A.C.impedance spectra of the lithium-ion polymer cells before and after 300 charge/discharge cycles. (a) before cycling, (b) after 300 cycling.

서 얻은 임피던스 스펙트럼은 Fig. 5(b)와 같이 두 개의 반원과 직선으로 이루어짐을 알 수 있다. 과거 연구 결과에 의하면, 높은 주파수에서 얻어지는 반원은 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI)의 임피던스에 해당하는 것이고, 더 낮은 주파수 영역에서 관찰되는 또 하나의 반원은 전극/전해질 계면에서 일어나는 전하이동반응의 저항, 즉 charge transfer 반응과 연관되는 것이다.[11] 한편 매우 낮은 주파수 영역에서 관찰되는 직선은 Warburg line에 해당하는 것으로 전극 내에서 리튬이온의 확산과 관계되는 임피던스에 기인한다. Fig. 5(b)로부터 불화 알루미늄을 포함하는 셀의 계면 저항이 포함하지 않는 셀의 계면 저항에 비해 낮은 것으로 나타났다. 이는 첨가된 AlF_3에서 해리된 Al^{3+} 이온 또는 F^- 이온이 음극 또는 양극 계면에서 LiAl 또는 LiF의 형태로 전도성의 균일한 SEI층을 형성함에 따라 계면 저항을 안정적으로 낮추기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 AlI_3 첨가제를 이용하여 셀의 계면 특성을 향상시킨 과거 연구 결과와 일치하는 결과이며,[9] Fig. 4에서 불화 알루미늄을 포함하는 리튬이온폴리머전지에서 얻어진 우수한 용량 보존율은 균일한 전도성 고체 전해질 계면의 형성과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

제조된 리튬이온폴리머전지의 고율방전 특성을 조사하기 위하여 방전 전류에 따른 충·방전 테스트를 진행하여 C rate에

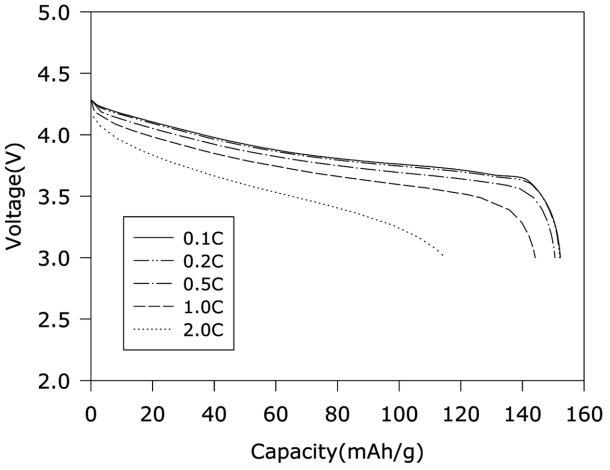

Fig. 6. Discharge profiles of a lithium-ion polymer cell assembled with surface-modified separator containing AlF_3, which are obtained at different current rate.

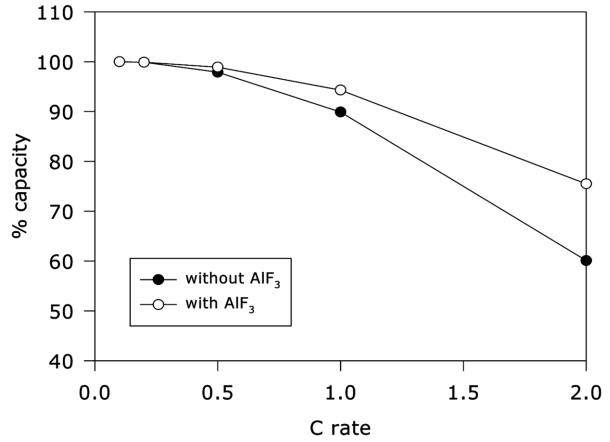

Fig. 7. Discharge capacities of lithium-ion polymer cells as a function of C rate.

따른 방전 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 방전 전류가 증가할수록 셀의 방전 전압과 용량이 감소함을 알 수 있는데, 이는 셀의 내부저항으로 인해 전류가 증가하면서 IR drop이 높아지기 때문이다. 1.0 C rate에서 144.2 mAh/g의 용량을 보여 만족할 만한 성능을 나타내었지만, 2.0 C rate에서 얻어진 용량은 115.0 mAh/g로서 0.5 C rate에서 얻어진 용량(150.6 mAh/g) 대비 76%를 나타내었다. 리튬이온폴리머전지의 고율 방전 특성에 미치는 불화 알루미늄의 영향을 이해하기 위하여, 불화 알루미늄 유무에 따른 셀의 C rate별 용량을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7로부터 불화 알루미늄을 포함하는 표면 개질 분리막을 이용하여 제조된 리튬이온폴리머전지의 경우에 더욱 우수한 고율 방전 특성을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 앞의 임피던스 결과로부터 해석한 것처럼, 불화 알루미늄에 의해 균일한 전도성 고체 전해질 계면이 전극 표면에 형성되어 셀 내부의 계면 저항이 낮아졌기 때문이다.

4. 결 론

폴리에틸렌 막을 지지체로 사용하고, 액체 전해질과 친화성이 있는 아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트 공중합체 및 불화 알루미늄을 이용하여 표면 개질된 분리막을 제조하였다. 표면 개질된 분리막 제조시 사용된 불화 알루미늄은 리튬이온폴리머전지의 싸이클 특성 및 고율 방전 특성을 향상시키는 것으로 확인되었으며, 이는 충·방전 싸이클 과정 중에 불화 알루미늄에 의해 균일한 전도성 고체 전해질 계면이 형성되어 계면 저항이 낮아졌기 때문이다. 본 연구에서 제조된 불화 알루미늄을 포함하는 표면 개질된 분리막을 리튬이온폴리머전지에 적용하는 경우, 분리막 표면에 형성된 겔에 의해 전극과 전해질간의 양호한 계면 접촉이 얻어지고 누액현상이 줄어들어 전지를 알루미늄 파우치에 넣을 수 있으며, 다양한 형태의 전지 제조가 가능할 것으로 기대되었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 정보기술연구센터(Information Technology Research Center, ITRC) 프로그램의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. K. M. Abraham, M. Alamgir, and D. K. Hoffman, 'Polymer Electrolytes Reinforced by Celgard Membranes', *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 683 (1995).
2. D. W. Kim, B. Oh, J. H. Park, and Y. K. Sun, 'Gel-coated Membranes for Lithium-ion Polymer Batteries', *Solid State Ionics*, **138**, 41 (2000).
3. D. W. Kim, J. M. Ko, J. H. Chun, S. H. Kim, and J. K. Park, 'Electrochemical Performances of Lithium-ion Cells Prepared with Polyethylene Oxide-coated Separators', *Electrochem. Commun.*, **3**, 535 (2001).
4. Y. B. Jeong and D. W. Kim, 'Effect of Thickness of Coating Layer on Polymer-coated Separator on Cycling Performance of Lithium-ion Polymer Cells', *J. Power Sources*, **128**, 256 (2004).
5. J. Y. Kim, S. K. Kim, S. J. Lee, S. Y. Lee, H. M. Lee, and S. Ahn, 'Preparation of Micro-Porous Gel Polymer for Lithium Ion Polymer Battery', *Electrochim. Acta*, **50**, 363 (2004).
6. D. Aurbach, Y. Gofer, M. Ben-Zion, and P. Aped, 'The Behaviour of Lithium Electrodes in Propylene and Ethylene Carbonate: To Major Factors That Influence Li Cycling Efficiency', *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 451 (1992).
7. Y. Matsuda, M. Ishikawa, S. Yoshitake, and M. Morita, 'Characterization of the Lithium-organic Electrolyte Interface Containing Inorganic and Organic Additives by in Situ Techniques', *J. Power Sources*, **54**, 301 (1995).
8. T. Osaka, T. Momma, T. Tajima, and Y. Matsumoto, 'Enhancement of Lithium Anode Cyclability in Propylene Carbonate Electrolyte by CO_2 Addition and its Protective Effect Against H_2O Impurity', *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1057 (1995).
9. I. C. Song, J. S. Oh, S. H. Kim, J. M. Ko, and D. W. Kim, 'Effect of an Inorganic Additive on Cycling Performance of Li/V_2O_5 Polymer Cells Prepared with Gel Polymer Electrolyte', *J. Power Sources*, **150**, 202 (2005).
10. J. A. Choi, S. M. Eo, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. Cha, and D. W. Kim, 'Effect of Organic Additives on the Cycling Performances of Lithium Metal Polymer Cells', *J. Power Sources*, **178**, 832 (2008).
11. D. Aurbach, 'Review of Selected Electrode-solution Interactions which Determine the Performance of Li and Li Ion Batteries', *J. Power Sources*, **89**, 206 (2000).