

열 특성 및 전기화학 특성이 향상된 리튬이차전지용 ZrO_2 코팅 PVA (Polyvinyl Alcohol) 복합 부직포 분리막 개발

김기재*

서울과학기술대학교 에너지환경대학원 신에너지공학과

(2017년 5월 13일 접수 : 2017년 8월 2일 수정 : 2017년 8월 10일 채택)

Development of Polyvinyl Alcohol (PVA) Non-woven Separator Coated with ZrO_2 Ceramic Nanoparticles for Improving Electrochemical Performance and Thermal Property of Lithium Ion Batteries

Ki Jae Kim*

Graduate School of Energy and Environment Seoul National University of Science and Technology

(Received May 13, 2017 : Revised August 2, 2017 : Accepted August 10, 2017)

초 록

본 연구에서는 리튬이차전지용 분리막으로 사용되고 있는 폴리올레핀 계열 분리막의 취약한 열 안정성을 극복하기 위해 부직포 기반의 세라믹 코팅 복합 분리막을 개발하였다. 개발된 복합 분리막은 지르코늄 디옥사이드 (ZrO_2) 나노 입자와 PVDF-HFP (Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 바인더로 구성된 세라믹 코팅층을 전기 방사로 제조된 폴리비닐알코올 (PVA) 지지체 양면에 코팅하여 제조하였다. 개발 복합 부직포 분리막의 통기도 및 전해액 함침성을 측정한 결과 상용 PE 분리막 대비 매우 낮은 Gurley값과 우수한 전해액 함침 특성을 나타냈으며 이로 인해 이온 전도성이 상용 PE 분리막 대비 크게 향상됨을 확인하였다. 또한 개발 복합 부직포 분리막의 전기화학 적 특성 평가를 위해 코인셀을 제조하였고 고율 방전 실험을 수행한 결과 상용 PE 분리막 대비 고율방전 특성이 크게 향상됨이 관찰되었다. 마지막으로 개발 복합 부직포 분리막의 열적 안정성을 평가하기 위해 열 수축률 실험을 수행하였으며 그 결과 개발 복합 부직포 분리막의 열수축율이 상용 PE 분리막 대비 크게 개선되는 것을 관찰하였다.

Abstract : We develop a ceramic composite separator prepared by coating ZrO_2 nanoparticles with a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) copolymer on a polyvinyl alcohol (PVA) mechanical support prepared by electrospinning technique to improve thermal properties. The gurley number of the ceramic composite separator shows much lower value than that of a PE separator even though it possesses the polymeric coating layer with ceramic nanoparticles. In addition, the proposed sample shows higher electrolyte uptake than PE separator, leading to enhancing the ionic conductivity of the proposed sample and, by extension, the rate discharge properties of lithium ion batteries. Thermal stability of the ceramic composite separator is dramatically improved without any degradation in electrochemical performance compared to the performance of conventional PE separators.

Keywords : Polyvinyl alcohol (PVA), Nonwoven separator, Thermal property, Ceramic coating, Lithium-ion battery

*E-mail: kijaekim@seoultech.ac.kr

1. 서 론

리튬이차전지에서 안전성은 궁극적으로 양극과 음극이 서로 맞게 되는 내부 단락 현상에 의해 발생하기 때문에 양극과 음극의 물리적 접촉을 차단하는 분리막은 리튬이차전지의 안전성 확보 측면에서 가장 중요한 역할을 하는 핵심 부품이라 할 수 있다.¹⁾ 하지만 분리막이 안전성 측면에서 중요한 역할을 수행함에도 불구하고 분리막은 리튬이온의 이동 통로로 인식되어 대부분의 연구가 전지 성능 향상과 관련된 위주로 진행되고 있을 뿐 안전성 관련 연구는 매우 미진한 상태이다.²⁾

리튬이차전지에 가장 많이 사용되고 있는 분리막은 폴리올레핀 계열 물질로 화학적 및 전기화학적 안정성이 뛰어나고 기계적 성질이 우수한 장점을 가지고 있지만 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조 공정상의 특징으로 인해 고온에서 극심한 열 수축이 발생하며 이로 인해 전지의 내부 단락을 일으키는 궁극적인 원인으로 파악되고 있다.²⁻⁴⁾ 최근, 이러한 폴리올레핀 분리막의 한계를 극복하기 위하여 열 안정성이 우수한 부직포 형태의 분리막을 전기 방사법으로 제조하여 리튬이차전지에 도입하기 위한 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 하지만 대부분의 전기방사법을 이용하여 제조되는 부직포 분리막은 유기 용매와 친화성이 높은 고분자 물질을 사용하기 때문에 안전, 건강 및 환경에 대한 위험 요소들이 내재되어 있을 뿐만 아니라 제조 공정상의 특징으로 인해 큰 기공 구조 형성이 필연적으로 발생한다. 따라서 전기 방사법으로 제조된 부직포 분리막을 리튬이차전지에 바로 적용할 경우 부직포 분리막에 형성된 큰 기공 구조로 인해 발생하는 미세 내부 단락이 충전 시 누설 전류를 유발하게 되고 이로 인해 충전이 정상적으로 되지 않는다는 보고가 있다.^{2,8)} 결과적으로 전기 방사법을 이용하여 제조된 부직포 분리막을 리튬이차전지에 안정적으로 사용하기 위해서는 기공 크기를 제어하는 연구가 필수적이라 할 수 있으며 이를 위해 폴리머 바인더 단독으로 또는 폴리머 바인더와 Al_2O_3 , ZrO_2 등과 같은 세라믹을 부직포 분리막에 코팅하는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,9-14)}

본 연구에서는 열 안정성 및 전기화학적 특성을 향상시킨 세라믹 복합 부직포 분리막 개발을 수행하였다. 열 안정성 및 전기화학적 특성이 향상된 세라믹 복합 부직포 분리막 개발을 위해 본 연구에서 사용된 지지체는 물을 용매로 사용하는 수용성 고분자인 PVA(PVA는 유기용매를 사용하는 다른 고분자와는 달리 물을 용매로 사용하는 수용성 고분자이기 때문에 전기 방사법을 이용하여 제조할 시 환경 친화적이며

화학적 안정성 및 물리적·기계적 특성이 우수하여 다양한 분야, 특히 섬유나 필름 생산품에 많이 사용되어지고 있음.¹²⁾)를 전기방사법으로 제조한 부직포를 사용하였으며 PVA 지지체의 기공 크기 제어를 위해 ZrO_2 나노 입자와 PVDF-HFP (Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 바인더로 구성된 세라믹 코팅층을 PVA 부직포 양면에 Dip 코팅법을 이용하여 코팅하였다. 이렇게 제조된 개발 분리막은 상용 분리막인 폴리에틸렌 (PE) 분리막과 전기화학적 특성 및 열안정성 특성 비교를 수행하였으며 이를 통해 본 연구에서는 개발 분리막의 리튬이차전지 적용 가능성을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

열 안정성 및 전기화학적 특성이 향상된 부직포 분리막 개발을 위해 사용한 PVA 지지체(NTpia 제공, 두께 : $20 \pm 1 \mu m$)는 전기 방사법을 이용하여 제조된 제품을 사용하였으며 폴리머 바인더는 PVDF-12wt%HFP(Kynar 2801, 분자량 = 470,000, 이하 PVDF-HFP로 명명), 세라믹 나노 입자는 40~50 μm 크기의 ZrO_2 를 사용하였다. 코팅용액은 ZrO_2 와 바인더인 PVDF-HFP를 Acetone에 분산시켜 제조하였으며(고형분은 5 wt%로 고정, ZrO_2 /PVDF-HFP의 비율은 80 wt%/20 wt% 코팅용액을 제조) 제조된 코팅용액을 PVA 부직포 지지체에 Dip 코팅법을 이용하여 코팅하였다(PVA 부직포 지지체에 ZrO_2 가 코팅된 분리막을 이후 Z-PVA라 명명하였음).

PVA 부직포 지지체 및 코팅 분리막의 구조 분석을 위해 전자 현미경 (FE-SEM, JEOL JSM-7000F)을 이용하였으며 분리막의 기체 투과도를 측정하기 위해 Gurley-type densometer (Toyoseiki)를 사용하였다. 분리막의 열안정성 특성 평가를 위해 열 수축 실험을 수행하였다. 열 수축 실험은 5 cm × 5 cm로 시편을 준비한 후 120°C 및 150°C 온도에서 1시간 저장 후 변화된

면적을 측정 한 후, 수축율(%) = $\frac{(W_i - W_f)}{W_i} \times 100$ 식을

통해 계산 하였다. (W_i : 초기 분리막 면적, W_f : 주어진 온도에서 1시간 저장 후 분리막 면적) 개발 분리막의 전해액 함침율을 분석하기 위해 전해액에 한 시간 동안 담근 후, 전해액이 함침 되기 전의 Z-PVA와 함침 후 Z-PVA의 무게변화 측정을 통해 계산되었다. 이온전도도 측정은 Li metal/separator/Li metal 대칭 셀 (2032 coin)을 제조하여 AC impedance analysis (Solatron 1280C)를 통해 Re 값을 측정한다.

후 σ (이온 전도도) = $d/(A \times R_e)$ 식을 이용하여 계산하였다. (d : 분리막 두께, A : 분리막 면적, R_e : 전해액 저항)

개발 분리막의 전기화학 평가를 위하여 코인타입 폴셀을 제조하여 분리막의 전기화학적 특성을 평가하였다. 코인타입 폴셀 제조 시 양극으로는 LiCoO_2 를, 음극으로는 Graphite를 사용하였으며 전해액은 1M LiPF_6 와 3 wt% Vinylene Carbonate (VC)가 첨가제로 함유된 Ethylene Carbonate (EC)/Ethyl Methyl Carbonate (EMC) (30 wt% : 70 wt%)를 전해액으로 사용하였다. Cut-off 전압은 3.0~4.2 V 까지 충방전기 (PNE Solution)를 이용하여 용량 및 율별 방전 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

전기방사법을 이용하여 제조된 PVA 부직포 지지체의 미세 구조와 Z-PVA의 미세 구조를 관찰하기 위하여 전자현미경을 이용하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 전기 방사법을 이용하여 제조한 PVA 지지체의 섬유 한 가닥의 두께는 약 $1 \mu\text{m}$ 정도이며 기공 크기는 수 ~ 수십 μm 의 분포를 보임을 확인할 수 있다. 반면 PVA 지지체 표면에 PVDF-HFP 바인더와 ZrO_2 를 코팅한 Z-PVA의 경우 (Fig. 1(b)) ZrO_2 와 폴리머 바인더인 PVDF-HFP로 구성된 세라믹 코팅층이 PVA 부직포 지지체 표면에 형성되어 PVA 지지체가 가지고 있는 수십 마이크로 크기의 기공구조가 사라지고 대신에 세라믹 코팅층에 $1 \mu\text{m}$ 크기의 미세 기공이 다량 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 세라믹 코팅층에 형성된 미세 기공 구조는 PVDF-HFP 폴리머 바인더의 상분리 현상으로 인해 형성된 기공이라 설명할 수 있다.¹³⁻¹⁴⁾

PVA 지지체 표면에 ZrO_2 세라믹과 PVDF-HFP 폴리머 바인더를 코팅하여 제조한 Z-PVA의 통기도 및 전해액 함침성을 확인하였고 그 결과를 Fig. 1(c)에 나타내었다. 개발 분리막의 특성 비교를 위해 상용 분리막인 PE 분리막과 특성 비교를 하였다. Fig. 1 (c)에서 보면 알 수 있듯이 상용 PE 분리막의 통기도는 158 s/100 cc인 반면에 전기 방사로 제조된 PVA 지지체의 통기도는 0.7s/sec로 매우 낮은 값으로 측정되었다. 전기 방사로 제조된 PVA 지지체의 통기도가 낮은 이유는 제조 과정에서 형성된 수십 마이크로 크기의 기공 때문인 것으로 설명할 수 있으며 이는 앞선 미세구조 관찰결과와 정확하게 일치되는 결과라 할 수 있다. 또한 개발된 세라믹 복합 부직포 분리막의 통기도는 25.2 s/sec로 측정되었다. 특이한 사항은 세라믹

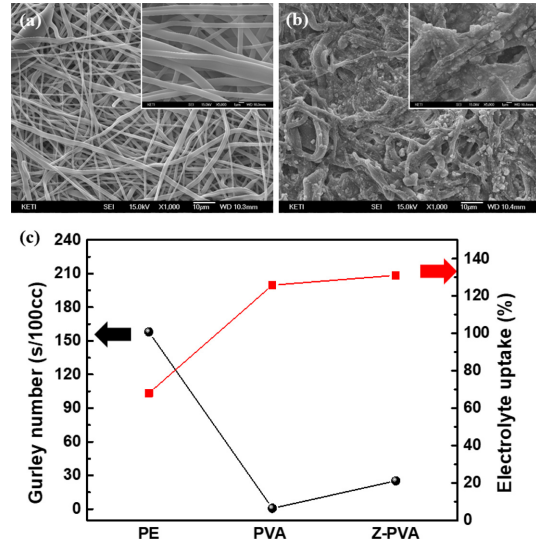


Fig. 1. FESEM images. (a) PVA non-woven support and (b) A composite separator coated in the PVDF-HFP copolymer and ZrO_2 nanoparticles (Z-PVA). (c) Air permeability and electrolyte uptake of PE separator, PVA non-woven support and Z-PVA.

코팅층이 PVA 지지층에 형성되어 있음에도 불구하고 매우 낮은 통기도 값을 가진다는 것인데 이는 미세구조 관찰결과에서 나타난 세라믹 코팅층에 형성된 많은 양의 미세 기공 때문인 것으로 판단된다. 이렇게 형성된 미세 기공은 전해액 함침성 특성에도 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 전해액 함침성 실험 결과를 살펴보면 (Fig. 1(c)) 상용 PE 분리막은 소수성 특성으로 인해 전해액과의 친화성이 떨어져 전해액 함침량이 낮은 반면에 Z-PVA는 상용 PE 분리막 보다 2배 가까이 전해액 함침량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상이 발생한 이유는 Z-PVA에 사용된 PVA 부직포 지지체 자체의 친수성 특성으로 인한 전해액 함침성 증대뿐만 아니라 세라믹 코팅층에 형성된 미세 기공이 전해액을 추가적으로 함침하고 있기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 분리막의 이온전도도는 분리막의 기공 구조/굴곡도 그리고 전해액 함침성과 매우 밀접한 관련이 있기 때문에 리튬이온의 이동에 대한 저항성을 나타내는 잣대로 사용가능하다. 따라서 본 연구에서 개발한 Z-PVA의 이온 전도도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 결과에서 보면 알 수 있듯이 개발된 세라믹 코팅 부직포 분리막의 이온 전도도는 상용 PE 분리막 대비 1.4배 높게 측정되었는데 이는 개발 분리막이 리튬이온 이동에 대한 저항성이 상용 PE 분리막 대비 매우 낮다는 것을 의미한다. 개발 분리막이 상용 PE 분리막 대

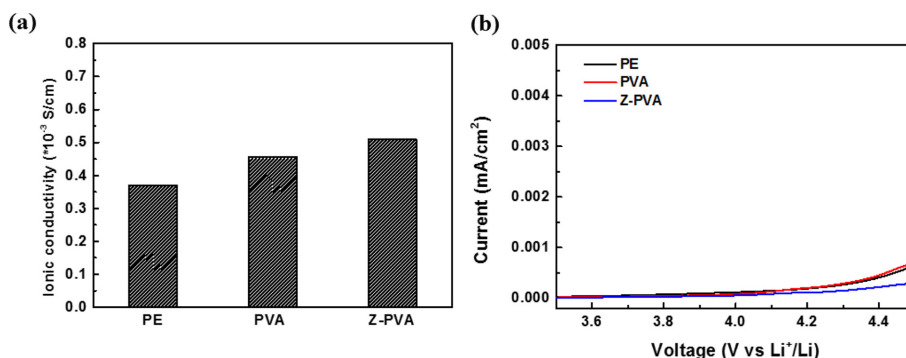


Fig. 2. (a) Ionic conductivity of PE separator, PVA non-woven support and Z-PVA. (b) Linear sweep voltammetry of PE separator, PVA non-woven support and Z-PVA.

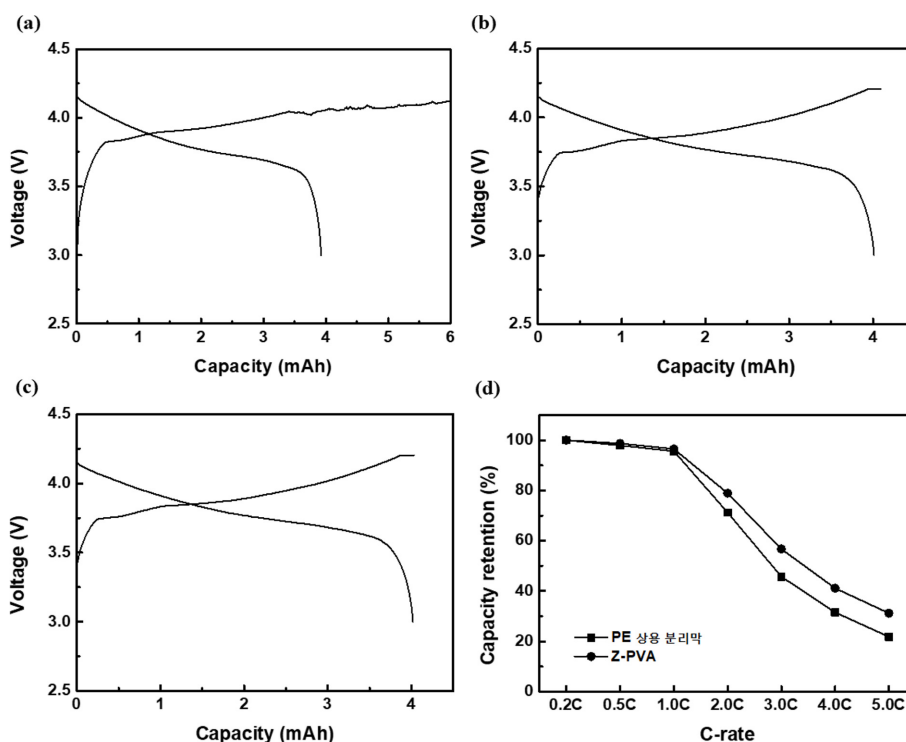


Fig. 3. Charge-discharge profiles of coin-type full cells employing (a) PVA non-woven separator, (b) Z-PVA and (c) PE separator. (d) Rate capability of coin-type full cells employing PE separator and Z-PVA.

비 우수한 이온 전도도 특성을 가지는 이유는 Z-PVA 분리막의 공기 투과도 특성 및 전해액 함침성 특성이 향상되었기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

개발된 분리막의 전기화학적 특성 평가를 수행하기 전에 PVA 부직포 지지체 및 Z-PVA의 전기화학적 안정성을 검토할 필요성이 있으며 이를 위해 선형주사 전위법 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. LSV

실험 결과를 살펴보면 PVA 지지체 및 Z-PVA 분리막은 상용 PE 분리막과 마찬가지로 4.5V까지 전해액 또는 양극과의 부반응 없이 전기화학적으로 안정하였으며 상기 결과로부터 본 연구에서 개발된 Z-PVA 분리막이 리튬이차전지에 적용되는데 문제가 없음을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 상용 PE 분리막, PVA 부직포 지지체 및 Z-PVA가 적용된 코인 풀셀의 충방전 프로파일을 나타내는 것이다. PVA 부직포 지지체 자

체가 적용된 코인 풀셀의 경우 Fig. 3a에 보는 바와 같이 충전 시 종지 전압에 도달하지 못하고 지속적인 충전이 발생하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 현상이 발생하는 이유는 크게 둘 중 하나일 가능성이 있다. 하나는 새로 개발된 PVA 부직포 분리막이 전기화학적으로 불안정하여 종지 전압에 도달하지 못하고 지속적인 부반응 발생으로 충전이 계속 될 수 있는 가능성이 있으며 다른 하나는 부직포 분리막이 가지고 있는 큰 기공 구조로 인해 발생하는 미세 단락 현상으로 충전이 계속될 수 있는 가능성이다. 부반응 발생에 의한 첫 번째 가능성은 앞선 LSV 실험에서 확인한 바와 같이 PVA 부직포 분리막은 전기화학적으로 안정하기 때문에 본 연구 결과에는 적용할 수 없다. 따라서 상기 현상은 PVA 부직포 지지체 내부에 존재하는 수십 마이크로미터 크기의 기공 때문에 미세 내부 단락이 발생하여 충전이 종료 되지 못하는 것으로 설명하는 것이 합리적이며 이러한 현상은 다른 부직포 분리막에서도 흔히 관찰되는 현상이다.^{3,8)} 반면에 Z-PVA의 경우 미세 내부 단락에 의해 충전이 종료되지 못하는 현상이 사라지는 것을 관찰할 수 있다 (Fig. 3b). 이러한 현상이 발생한 이유는 Z-PVA 개발 분리막의 미세구조관찰 결과로 설명 할 수 있는데 PVA 지지체가 가지고 있는 수십 마이크로 크기의 기공구조가 ZrO_2 와 폴리머 바인더인 PVDF-HFP로 구성된 세라믹 코팅층으로 인해 제어되어 그 크기가 작아지면서 내부 단락이 억제되기 때문인 것으로 이해 할 수 있다. 또한 Z-PVA 부직포 분리막이 적용된 코인 풀셀의 충방전 프로파일을 상용 PE 분리막이 적용된 경우 (Fig. 3(c))와 비교해 보면 거의 차이가 없는 것을 확인 할 수 있다. Z-PVA 부직포 분리막의 우수한 통기도 특성, 이온전도도 및 전해액 함침성 특성이 율별 방전 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 율별 방전 평가를 수행하였고 그 결과를 Fig. 3d에 나타내었다. Z-PVA 개발 분리막을 적용한 경우 5C 방전에서 초기 용량 대비 31.2%의 용량이 유지되는 반면에 상용 PE 분리막의 경우 5C 방전에서 초기 용량 대비 21.8%의 용량이 유지되는 것을 확인하였다. 개발 분리막이 고율 방전 특성에서 상용 PE 분리막 보다 우수한 특성을 보이는 이유는 앞서 설명한 개발 분리막이 가지고 있는 우수한 이온전도도 및 전해액 함침성 특성으로 인한 것으로 설명할 수 있다.

마지막으로 개발한 분리막의 열안정성을 확인하기 위해 120°C 및 150°C 열수축 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 상용 PE 분리막의 경우 120°C에서 열 수축율이 17%, 150°C에서 91%의 열 수축율을 보인 반면, 개발 분리막인 Z-PVA의 경우 120°C에서 5%, 150°C에서 31%의 열 수축율을

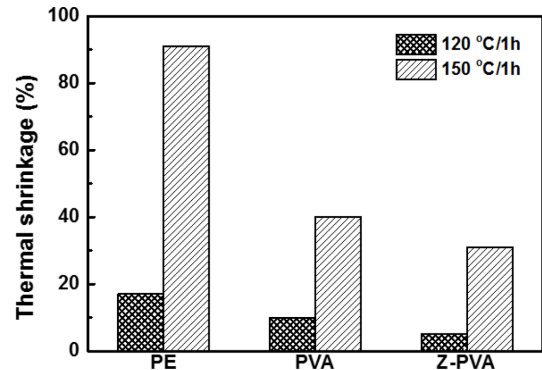


Fig. 4. Thermal shrinkage of PE separator, PVA non-woven support and Z-PVA after storage at 120°C and 150°C for 1h.

나타내었다. 이는 개발 분리막의 열안정성이 크게 증대된 것을 나타내는 결과로 PVA 부직포 지지체 자체가 가지고 있는 우수한 열안정성(120°C 열수축율 : 10%, 150°C 열수축율 : 40%)에 의한 효과뿐만 아니라 개발 분리막의 세라믹 코팅 층에 존재하는 세라믹 입자가 열저항체로 작동하기 때문에 더욱더 향상된 열안정성을 보이는 것으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PVA 부직포 지지체에 ZrO_2 와 폴리머 바인더인 PVDF-HFP 코팅을 통해 열 안정성 및 전기화학적 특성이 향상된 세라믹 복합 부직포 분리막을 개발하였다. 개발 분리막의 물리화학적 물성 평가를 수행한 결과 PVA 부직포 지지체 자체가 가지고 있는 장점인 우수한 통기도 특성 및 전해액 함침 특성이 세라믹 코팅 후에도 그대로 유지되는 것을 확인하였다. 특히 세라믹 코팅 후에는 PVA 부직포 지지체에 존재하는 수십 마이크로미터 크기의 기공이 세라믹 코팅으로 인해 1 μm 이하 크기로 제어되어 내부 단락에 의한 충전이 완료되지 않는 PVA 부직포 지지체의 단점을 개선 할 수 있었다. 개발 분리막의 리튬 이차전지 적용 가능성 여부를 판단하기 위해 LSV 실험을 통해 전기화학적 안정성을 확인한 결과 개발 분리막은 리튬이차전지 작동 전압 영역에서 안정하였으며 고율 방전 실험을 통해 개발 분리막은 상용 PE 분리막 대비 향상된 율별 방전 특성을 가짐을 확인하였다. 이는 개발 분리막이 가지고 있는 우수한 통기도 특성에서 기인되는 높은 이온전도도 때문인 것으로 설명할 수 있었다. 마지막으로 열안정성 특성 확인을 위해 열수축율 평가를 150°C에서 수행한 결과 개발 분리막은 열 수축율이 31%인 반면에 상용 PE 분리막은

열 수축율이 91%로 전기화학적 특성 저하 없이 열 안정성 또한 크게 개선된 것을 확인 할 수 있었다.

모든 결과를 종합해 보면 PVA 부직포 지지체에 세라믹 코팅을 통해 개발된 세라믹 복합 부직포 분리막 (Z-PVA)은 상용 PE 분리막 대비 우수한 고율 방전 특성 및 열적 안정성을 보유하고 있어 향후 고율 특성이 필요한 전기자동차 및 무인 항공기 등에 적용되는 리튬이차전지에 상용 PE 분리막을 대체할 수 있을 것이라 기대된다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 신입교수 연구정착비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. P. Arora and Z. Zhang, 'Battery Separators' *Chem. Rev.*, **104**, 4419, (2004).
2. H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang, 'A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries' *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857 (2014).
3. S. S. Zhang, 'A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries' *J. Power Sources*, **164**, 351 (2007).
4. P. Kritzer, 'Nonwoven support material for improved separators in Li-polymer batteries' *J. Power Sources*, **161**, 1335 (2006).
5. Y. K. Kim, W. -Y. Lee, K. J. Kim, J. -S. Yu, Y. -J. Kim, 'Shutdown-functionalized nonwoven separator with improved thermal and electrochemical properties for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **305**, 225 (2016).
6. X. Zhang, L. Ji, O. Toprakci, Y. Liang, M. Alcoutlabi, 'Electrospun Nanofiber-Based Anodes, Cathodes, and Separators for Advanced Lithium-Ion Batteries' *Polym. Rev.*, **51**, 239 (2011).
7. T. H. Cho, T. Sakai, S. Tanase, K. Kimura, Y. Kondo, T. Taro, M. Tanaka, 'Electrochemical performances of polyacrylonitrile nanofiber-based nonwoven separator for lithium-ion battery' *ECS Solid-State Lett.*, **10**, A159 (2007).
8. J.-R. Lee, J. -H Won, S. -Y. Lee, 'SiO₂/Styrene butadiene rubber-coated poly(ethylene terephthalate) nonwoven composite separators for safer lithium-ion batteries' *J. Electrochem. Sci. Tech.*, **2**, 51 (2011).
9. T.-H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase, T. Sakai, 'Silica-Composite Nonwoven Separators for Lithium-Ion Battery: Development and Characterization' *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A699 (2008).
10. S.-S. Choi, Y.S. Lee, C.W. Joo, S.G. Lee, J.K. Park, K.-S. Han, 'Electrospun PVDF nanofiber web as polymer electrolyte or separator' *Electrochim. Acta*, **50**, 339 (2004).
11. Y.M. Lee, J.-W. Kim, N.-S. Choi, J.A. Lee, W.-H. Seol, J.-K. Park, 'Novel porous separator based on PVdF and PE non-woven matrix for rechargeable lithium batteries' *J. Power Sources*, **139**, 235 (2005).
12. C. Zhang, X. Yuan, L. Wu, Y. Han and J. Sheng, 'Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats' *Eur. Polym. J.*, **41**, 423 (2005).
13. K. J. Kim, J. -H. Kim, M. -S. Park, H. K. Kwon, H. Kim, Y. -J. Kim, 'Enhancement of electrochemical and thermal properties of polyethylene separators coated with polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene co-polymer for Li-ion batteries' *J. Power Sources*, **198**, 298 (2012).
14. K. J. Kim, H. K. Kwon, M. -S. Park, T. Yim, J. -S. Yu, Y. -J. Kim, 'Ceramic composite separators coated with moisturized ZrO₂ nanoparticles for improving the electrochemical performance and thermal stability of lithium ion batteries' *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 9337 (2014).