

PMMA IPN계 겔폴리머 전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Lithium-Ion Polymer Battery with PMMA IPN-Based Gel Polymer Electrolyte

김현수*, 신정환*, 나성환*, 엄승욱*, 문성인*, 김상필**
(Hyun-Soo Kim*, Jung-Han Shin*, Seong-Hwan Na*, Seung-Wook Eom*, Seong-In Moon*, and Sang-Pil Kim**)

Abstract

In this study, gel polymer electrolytes (GPE) with semi-interpenetrating network of poly (methyl methacrylate) and hexanediol dimethacrylate were synthesized and their electrochemical performances were evaluated. LiCoO₂/GPE/graphite cells were prepared and their performances depending on discharge currents and temperatures were evaluated. The precursor containing 5 vol% curable mixture had a low viscosity relatively. GPE showed good electrochemical stability up to potential of 4.8 V vs. Li/Li⁺. Ionic conductivity of the gel polymer electrolyte at room temperature and -20°C was ca. 5.9 and 1.4 x 10⁻³ Scm⁻¹, respectively. LiCoO₂/GPE/graphite cells showed good rate capability, low-temperature performance and cycleability.

Key Words : Poly (methyl methacrylate), Lithium-ion polymer battery, Gel polymer electrolyte, Curable mixture, Ionic conductivity

1. 서론

리튬이차전지는 높은 에너지밀도를 가지고 있어서 휴대폰, PDA 등 휴대용 전자기기들의 전원으로로서 수요가 계속 증가하고 있다[1,2]. LIB (lithium ion battery)는 액체전해액을 사용하기 때문에 고율특성, 저온특성, 사이클 수명 등 전지특성이 뛰어나지만, 외장재를 금속캔으로 사용하기 때문에 에너지 밀도가 낮다. 반면에 LIPB (lithium-ion polymer battery)는 LIB와 거의 동등한 전지특성을 갖고며[3,4] 액체전해액에 네트워크 구조를 갖는 고분자 물질을 포함하여 전해액 누액

의 염려가 없을 뿐만 아니라 외장재로 알루미늄 라미네이트 필름을 사용하기 때문에 에너지밀도가 높은 것이 특징이다[5]. 종래 고체전해액을 채용한 전지들이 주로 개발되어 왔다. 예를 들면, Prosini 등[6]은 polyethylene oxide와 LiCF₃SO₃, propylene carbonate로 이루어진 겔폴리머전해질을 전지에 적용하였으며, 이때의 이온전도도는 약 10⁻¹ Scm⁻¹이었다. 또한, polyvinyl acetate와 LiCF₃SO₃, dimethyl sulfoxide로 합성된 겔폴리머전해질의 이온전도도는 10⁻¹ Scm⁻¹이었다[7]. 그러나, 이들은 분리막의 기능을 포함하는 고체형태의 겔폴리머전해질로써 이온전도도가 낮기 때문에 소형 전지로써의 실용화 단계에 이르지 못하고 있다[8]. 그러한 이유로 현재 액체전해액에 경화성 단량체를 혼합하여 전지에 주입한 후 겔화시키는 연구가 많이 이루어지고 있다[9,10]. 이러한 형태의 겔폴리머전해질은 상온에서의 이온전도도가 약 10⁻³ Scm⁻¹ 이상으로 충분한 전지특성을 기대할 수 있는 수준이

* : 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

Fax. : 055-280-1590

Corresponding Author : hskim@keri.re.kr

** : 새한에너지테크(주) R&D 센터

2003년 3월 21일 접수, 2003년 4월 24일 1차 심사완료,

2003년 5월 26일 최종 심사완료

다[11,12]. 김 등[13]은 urethane acrylate에 가교제로 1,6-hexanediol dimethacrylate를 사용하고, 전해액으로 $\text{LiPF}_6/\text{propylene carbonate} + \text{ethylene carbonate}$ 을 이용한 겔폴리머전해질을 합성하여 전지에 적용하여 우수한 전지특성을 얻고 있다. Morita 등[14]은 ethylmethacrylmethyl carbonate, diethyleneglycol dimethacrylate와 LiPF_6 , ethylene carbonate, dimethyl carbonate로 이루어진 겔폴리머전해질을 합성하였으며, Sekhon 등[15]은 poly(methyl methacrylate)와 LiCF_3SO_3 , propylene carbonate, ethylene carbonate로 구성된 GPE의 이온전도도는 약 $4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이라고 보고하였다. 또한, polyvinyl acetate와 LiCF_3SO_3 , propylene carbonate, ethylene carbonate로 구성된 GPE의 이온전도도도 $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이었다[16]. Sekhon 등[8]에 따르면, methyl methacrylate (MMA)와 styrene, LiPF_6 , ethylene carbonate, dimethyl carbonate로 구성된 겔폴리머전해질의 이온전도도는 약 $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이었고, MMA와 styrene이 공중합을 이루어서 높은 이온전도도를 가지면서 네트워크구조로 인하여 겔의 기계적 강도가 충분하다고 보고하고 있다[17]. 겔폴리머전해질이 기계적 강도를 유지하는 또 다른 방법은 IPN(interpenetrating network) 구조를 갖는 것이다. 김 등[18]은 poly(methyl methacrylate) (PMMA)와 poly(ethylene glycol dimethacrylate)를 이용하여 IPN 구조의 겔폴리머전해질을 합성하였으며, 이때의 이온전도도는 최대 $5 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이라고 보고하였다.

본 연구에서는 전기화학적으로 안정하며 액체 전해액과 상용성이 우수한 것으로 알려진 MMA를 사용하여 IPN구조로 합성함으로써 높은 이온전도도와 우수한 기계적 물성을 동시에 얻고자 하였다. MMA는 중합이 되면 직쇄구조를 가지게 되지만, 네트워크구조로 만들기 위해 semi-IPN(interpenetrating network)로 합성하였다. 이러한 semi-IPN과 액체 전해액을 혼합하여 겔폴리머전해질을 제조하였고, 겔폴리머전해질의 여러 가지 전기화학적 특성을 측정하였다. 또한 이러한 겔폴리머전해질을 채용한 $\text{LiCoO}_2/\text{GPE}/\text{흑연}$ 전지를 제작하여 전지특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

본 실험은 직쇄상의 PMMA와 MMA를 30 : 70

wt%로 혼합하고, 가교제는 hexanediol dimethacrylate (HDDA)를 사용하여 semi IPN 물질을 제조하였다. 반응 개시제로는 benzoyl peroxide (BPO)를 사용하였고, 전해액은 $1.0\text{M LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DEC}$ (1:1 vol%)를 사용하였다. 겔폴리머전해질의 전구체는 위의 semi-IPN 물질과 가교제, 개시제 및 액체전해액으로 이루어져 있으며, 경화성 혼합물은 semi-IPN 물질과 가교제 및 개시제이다.

액체전해액과 curable mixture의 양은 튜브테스트를 이용한 열중합 실험결과를 토대로 하여 95 : 5 vol%로 하였다. 중합실험은 중합온도, 개시제 양, 가교제 양을 변화시키면서 진행하여 최적의 조건을 도출하였다. 겔폴리머전해질을 위한 전구체의 점도는 Brookfield사의 viscometer DV-II⁺를 이용하여 측정하였다. 전구체 시료 0.5 ml를 시료 홀더에 적하하고 RPM을 1, 2, 5, 10, 20, 50 및 100으로 하여 점도를 측정하였다. 점도계의 spindle은 CPE-40을 이용하였다. 중합 후의 겔폴리머전해질의 이온전도도는 Zahner Elektrik사의 IM6를 이용하여 측정하였다. 전극은 SS (stainless)로 이루어져 있고, 이 양극의 격리제로는 유기계 용매에 불용인 특수 불소계 고무를 이용하였다. 겔폴리머전해질의 크기는 직경 1 cm, 두께 2.0 mm로 하였다. 이때 교류전압의 진폭은 10mV로 하였고, 주파수 영역은 100 mHZ ~ 2 MHz로 하였다.

겔폴리머전해질을 채용한 LIPB를 제조하여 전지특성에 대하여 조사하였다. 양극활물질로는 LiCoO_2 (Umicore Korea)를 사용하였고, 활물질 : 바인더 (PVdF) : 도전제 (Super P black)의 조성을 93 : 4 : 3 wt%로 하였다. 음극활물질로는 MCF (Mezo Carbon Fiber, Petoca Materials)를 사용하였고, 활물질 : 바인더 (PVdF)의 조성을 95 : 5 wt%로 하였다. 격리막은 Asai사의 PE (polyethylene)계 격리막을 사용하였다. 격리막의 두께는 20 μm , 기공도는 40 %이었다. LIPB를 제조한 후에는 항온조를 이용하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분간 중합하였다. 제조된 LIPB에 대하여는 방전을 및 온도에 따른 특성 및 사이클 특성 등을 조사하였다. 방전을 특성은 상온에서 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C의 전류로 방전용량을 측정하였다. 온도별 방전특성은 0.2 C의 방전전류로 60, 40, 20, 0, -10 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 측정하였다. 사이클 특성은 0.5 C의 전류로 초기 용량에 대해 80 %까지 진행하였다. 또한 정격 용량의 약 250 %까지 1.0 C의 정전류로 과충전 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

가교형 젤을 얻기 위한 단량체는 일반적으로 액체 전해액에 비하여 점도가 높기 때문에 전지 내부로의 함침성이 양호하지 않다. 물론 전해액의 점도와 함침성과는 비례하지 않으나, 점도를 낮게 유지하는 것이 중요하다. 그림 1은 경화성 혼합물 (curable mixture)의 양과 전구체의 점도와의 관계를 나타낸 것이다. 경화성 혼합물의 양이 증가할수록 점도는 증가하고 있다. 액체 전해액에 대하여 경화성 혼합물이 5 vol%일 때의 점도는 5.6 mPa·s로 나타났다. 액체 전해액의 점도 4.5 mPa·s와 큰 차이가 없었다. 따라서 경화성 혼합물이 약 5 vol% 정도 혼합되어도 전지 내부로 젤폴리머 전해질의 전구체가 함침되는 것은 액체 전해액과 큰 차이가 없을 것이라 판단된다.

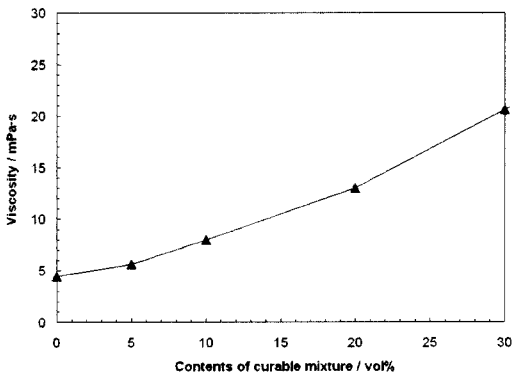


그림 1. 점도와 반응성 개질제 함량과의 관계.

Fig. 1. Relationship between viscosity of the precursor and contents of the curable mixture.

단량체는 중합온도, 개시제 및 가교제에 따라 중합조건이 변하며, 그 특성도 다르게 된다. 젤폴리머 전해질을 합성하기 전에 시험관을 이용한 중합실험을 하였다. 온도는 80, 90 °C로 하였고, 개시제 양은 curable mixture에 대해 2, 3, 4, 5 wt%로 변화시켰으며, 가교제로는 HDDA를 30, 50 wt% 첨가하였다. 중합 결과, 온도가 80 °C, 개시제의 양이 2 wt%, 가교제의 양이 50 wt%일 때 상용성이 좋고 육안상 가장 좋은 겔이 얻어졌다. 따라서 젤폴리머 전해질의 중합조건을 온도 80 °C, 개시제의 양 2 wt%, 가교제의 양 50 wt%로 하여 합성하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

그림 2는 AC impedance spectroscopy를 이용하여 얻은 젤폴리머 전해질의 임피던스 스펙트럼이다. X 축에서 우측으로 갈수록 저항이 증가하는 것을 의미한다. 따라서 온도가 감소할수록 젤폴리머 전해질의 저항이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 온도가 상승하면 고분자의 자유부피가 커져서 용매화된 분자들이나 고분자 segment들의 이동이 더 활발해져서 일어난다고 판단된다[19]. 임피던스 스펙트럼에서 구한 전해질의 벌크저항으로부터 고분자 전해질의 이온전도도 (σ)는 $\sigma = t / (R_b \times A)$ 의

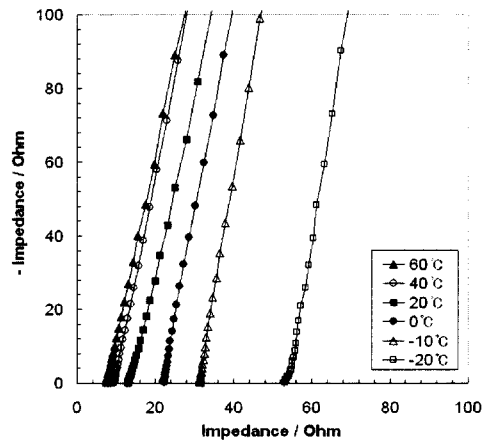


그림 2. SS/GPE/SS cell의 AC 인피던스 스펙트럼.
Fig. 2. AC impedance spectra of SS/GPE/SS cell with gel polymer electrolyte.

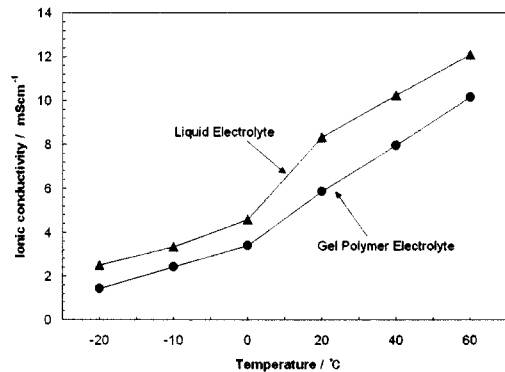


그림 3. 젤폴리머 전해질의 온도에 따른 이온전도도.
Fig. 3. Ionic conductivity of polymer gel electrolyte at various temperatures.

식으로부터 구할 수 있다. 여기서 t 는 겔폴리머 전해질의 필름 두께 (cm), R_b 는 임피던스 스펙트럼으로부터 구한 GPE의 벌크저항(Ω), A 는 GPE 필름의 면적이다 (cm²). 그림 3은 그림 2에서 구한 벌크저항으로 계산된 겔폴리머 전해질의 이온전도도를 나타낸 것이다. PMMA IPN계 겔폴리머 전해질의 상온 이온전도도는 $5.9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 액체 전해액의 $8.3 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 보다 약간 낮지만, LIPB type의 전지들이 요구하는 약 10^{-3} Scm^{-1} 대를 충분히 만족하고 있다. 또한 -20°C 에서의 이온전도도는 $1.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 저온에서의 우수한 방전성능도 기대할 수 있다.

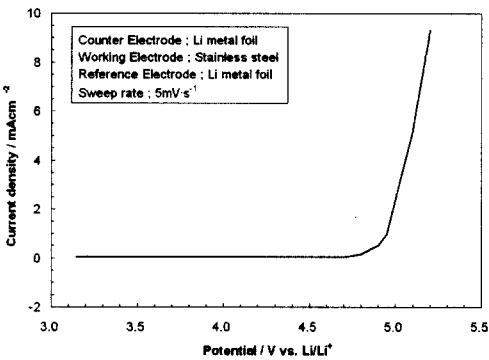


그림 4. SS/GPE/Li cell의 LSV 결과 (20 °C).
 Fig. 4. Linear sweep voltammogram of stainless steel/ GPE/Li cell at 20 °C.

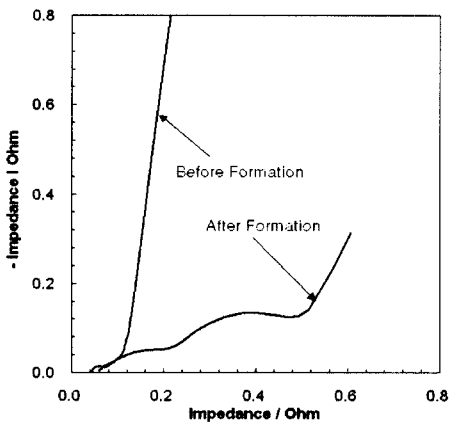


그림 5. 25 °C에서 LiCoO₂/GPE/graphite의 AC 임피던스 스펙트라.
 Fig. 5. AC impedance spectra of LiCoO₂/GPE/graphite cell at 20 °C.

GPE의 전기화학적 안정성은 LSV (linear sweep voltammetry)를 이용하여 평가하였다. 그림 4에는 SS 비대칭 전극을 사용하고, OCV (open circuit voltage)에서 5.3 V (vs. Li/Li⁺)까지의 전압 범위에서 조사하였다. 그 결과, 약 4.9 V 부근에서 산화에 의해 전류가 급증하는 것이 관찰되었다. 리튬코발트산화물을 정극활물질로 사용하는 리튬이온전지에서는 약 4.2V까지 충전을 하기 때문에 전기화학적 안정성에는 문제가 없는 것으로 판단된다[20,21]. 그림 5는 PMMA IPN계 LIPB의 formation 전과 후의 AC 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이다. X축 절편으로부터 벌크저항, 계면저항, 도선저항 등의 저항성분으로 나눌 수 있다. Formation 전은 고주파수 영역에서 한 개의 반원만이 측정됨을 알 수 있다. 이 영역에서의 저항은 계면저항과 관련된 것이다. Formation 후에는 방전후에 측정된 임피던스를 나타낸 것이다. 임피던스 스펙트라를 보면 두개의 반원이 관찰되었다. 첫 번째 반원이 커진 것은 겔폴리머 전해질로 인해 계면저항이 증가한 것을 보여주고 있다. 두 번째 반원은 전하이동영역에서 저항이 증가함에 따라 측정된 것이라 판단된다[22].

그림 6은 PMMA IPN계 LIPB의 방전율에 따른 방전특성을 나타낸 것이다. 방전전류는 0.2 C (0.5 mA/cm²), 0.5 C (1.1 mA/cm²), 1.0 C (2.3 mA/cm²)로 하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 1.0 C의 방전율에서도 전압곡선은 0.2 C의 전압곡선과 유사한 형태를 보이고 있으며, 내부저항에 의한 IR 감소도 작다. 0.2 C에서의 방전용량은 448 mAh이었으며, 0.5 C에서는 437 mAh, 1.0 C에서는 366 mAh이었다. 0.2 C를 기준으로 한 1.0 C 방전용량 비는 약 82 %이며, 이처럼 고율에서 방전용량이 약간 감소하는 이유는 겔폴리머 전해질에서 리튬이온의 확산 속도가 낮은 것에 기인된다고 판단된다. 그림 7은 PMMA IPN계 LIPB의 온도에 따른 방전특성을 나타낸 것이다. 방전전류밀도는 0.5 mA/cm²로 하였다. 60 °C에서의 방전용량은 418 mAh, 40 °C는 424 mAh, 20 °C는 414 mAh, 0 °C는 391 mAh, -10 °C는 355 mAh로 측정되었다. 고온에서의 방전특성은 상온에서의 방전특성과 거의 비슷한 값을 보였으며, -10 °C의 저온에서도 상온 대비 약 86 %의 용량을 나타내었다. 이는 저온일수록 리튬이온의 확산속도가 감소하기 때문이며, 전해액의 조성 최적화를 통하여 어느 정도 향상시킬 수 있다. 그림 8은 PMMA IPN계 LIPB의 사이클 특성을 나타낸 것이다. 충방전전류는 0.5 C (1.1

mA/cm²)의 전류로 진행하였다. 그림에서 알 수 있듯이 충방전이 진행됨에도 불구하고 방전용량은 안정함을 알 수 있다. 사이클이 60회 진행된 후 LiCoO₂/GPE/ Graphit 전지의 용량은 초기용량의 약 95%를 나타내었다. 이는 PMMA IPN 구조로 인하여 네트워크구조를 형성함으로써 기계적 안정성이 확보되고 그로 인하여 사이클이 진행되어도 전지의 내부구조가 안정한 상태로 유지되기 때문이라 사료된다.

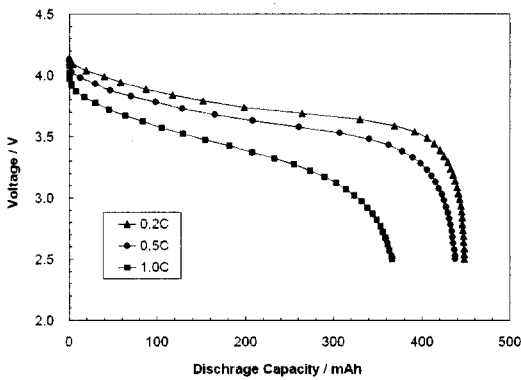


그림 6. LiCoO₂/GPE/graphite의 방전율에 따른 방전곡선.
Fig. 6. Typical discharge curves for LiCoO₂/GPE/graphite cell at various current densities at 20°C.

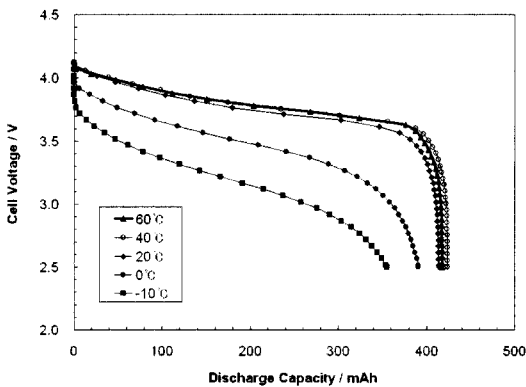


그림 7. LiCoO₂/GPE/Graphite cell의 온도에 따른 방전곡선.
Fig. 7. Typical discharge curves for LiCoO₂/GPE/graphite cell at various temperatures.

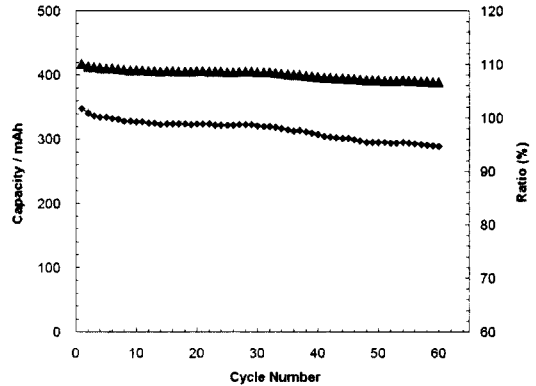


그림 8. LiCoO₂/GPE/graphite cell의 사이클 특성.
Fig. 8. Discharge capacity upon cycling of LiCoO₂/GPE/graphite cell at 20°C.

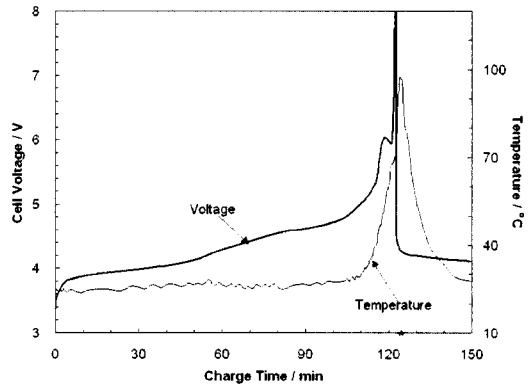


그림 9. LiCoO₂/GPE/graphite셀의 과충전 시 전압과 온도 profile.
Fig. 9. Voltage and temperature profile with overcharging test for LiCoO₂/GPE/graphite cell.

안전성의 확보는 리튬이차전지에서 가장 중요한 문제의 하나이다. 특히 과충전시에는 전해액이 분해되면서 내압이 증가하고 온도가 증가하며, 그 결과 전해액 누출, 폭발 및 발화 등의 위험성이 있다. 그림 9는 1.0 C (2.8 mAcm⁻²)로 정격용량의 250%를 과충전할 때의 전압 및 온도곡선을 나타낸 것이다. 충전이 진행됨에 따라 전지의 전압은 약 4.8 V 근방까지 서서히 증가하였고, 4.8 V와 6.0 V 사이에서는 급격하게 증가하였고, 그 이후 다시 감소하였다. 과충전이 되면 급속리튬이 부극 표면에 석출하여 마이크로 쇼트를 유발한다. 또한

과충전 중에는 열이 축적되어 결국에는 분리막이 용해되어 소위 shutt down 기능이 발현된다. 그러나, 전지의 외부온도는 100 °C를 초과하지 않았으며 전해액의 누출 및 폭발 등은 없었다.

4. 결론

본 연구에서는 PMMA와 HDDA로 구성된 semi IPN을 이용하여 겔폴리머전해질을 합성하여 전기화학적 특성을 평가하였으며, LiCoO₂/GPE/Graphit 전지를 제작하여 전지특성에 대하여 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PMMA IPN계 겔폴리머전해질의 전구체의 점도는 약 5.6 mPa·s이었으며, 약 4.8 V 근방까지 전기화학적으로 안정하였다. 겔폴리머전해질의 상온 이온전도도는 약 $5.9 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 이었으며, -20°C에서의 이온전도도는 약 $1.4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 리튬이차 전지에 적용 가능할 정도로 높은 값을 나타내었다.

PMMA IPN계 겔폴리머전해질을 적용한 LIPB의 율특성은 우수하여 1.0C의 방전율에서 0.2 C를 기준으로 약 82 %의 용량을 얻었으며, 내부저항에 의한 IR 감소도 작았다. 60 °C에서의 방전특성은 상온에서의 방전특성과 거의 유사하였으며, -10 °C에서도 상온 대비 약 86 %의 용량이 얻어졌다. 또한 사이클 특성도 우수하여 0.5 C 충방전 조건에서 사이클이 60회 진행한 후의 전지의 용량은 초기용량의 약 95 %를 나타내었다. 뿐만 아니라 1.0 C의 방전율로 정격용량의 250 %를 과충전하는 안전성 시험에서도 전해액의 누출 및 폭발 등은 없었다.

참고 문헌

- [1] 이재안, 김종욱, 구할본, "리튬 폴리머전지용 PVDF/PAN계 고분자전해질의 이온전도 특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 4호, p. 306, 2000.
- [2] C. Doh, H. Kim, and S. Moon, "A study on the irreversible capacity of the first doping/undoping of lithium into carbon", J. Power Sources, Vol. 101, p. 96. 2001.
- [3] 김현수, 김성일, 최관영, 문성인, 김상필, "Electrochemical properties of cross-linked polyurethane acrylate-based gel polymer electrolyte", 한국전기화학회, Vol. 5, No. 4, p. 197, 2002.
- [4] H. Kim, J. Shin, S. Moon, and M. Yun, "Electrochemical properties of poly (tetra ethylene glycol diacrylate) based gel electrolytes for lithium-ion polymer batteries", J. Power Sources, Vol. 119, p. 482, 2003.
- [5] K. Kezuka, T. Hatazawa, and K. Nakajima, "The status of Sony Li-ion polymer battery", J. Power Sources, Vol. 97-98, p. 755, 2001.
- [6] P. P. Prosini and S. Passerini, "A lithium battery electrolyte based on gelled polyethylene oxide", Solid State Ionics, Vol. 146, p. 65, 2002.
- [7] R. M. Henry, C. A. Ford, and R. Pyati, "Electrochemistry of polyvinyl acetate gel electrolytes", Solid State Ionics, Vol. 146, p. 151, 2002.
- [8] 김종욱, 성장호, 구할본, 박복기, "고체전지용 Li₃V₃O₈ Composite 정극의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 11권, 9호, p. 733, 1998.
- [9] H. Kim, J. Shin, S. Moon, M. Yun, and S. Kim, "Electrochemical performances of gel polymer electrolyte using tetra(ethylene glycol) diacrylate", Chem. Eng. Sci., Vol. 58, No. 9, p. 1715, 2003.
- [10] H. Kim, J. Shin, S. Moon, and S. Kim, "Preparation of gel polymer electrolytes using PMMA interpenetrating polymeric network and their electrochemical performances", Electrochem. Act, (2003) in press.
- [11] F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. J. Veldhuis, "Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries", J. Power Sources, Vol. 88, p. 169, 2000.
- [12] 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온 전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자전해질의 전도특성", 전기전자재료학회논문지, 8권, 4호, 1995.
- [13] 김현수, 김성일, 최관영, 문성인, 김상필, "리튬 이온전지용 Urethanerl 겔폴리머전해질에 관한 연구", 한국전기전자재료학회지, 15권, 12호, p. 1033, 2002.

- [14] M. Morita, A. Tanaka, N. Yoshimoto, and M. Ishikawa, "Polymeric gel electrolytes using a network matrix with carbonyl groups for rechargeable lithium batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 152-153, p. 161, 2002.
- [15] S. S. Sekhon, Deepa, and S. A. Agnihotry, "Solvent effect on gel electrolytes containing lithium salts", *Solid State Ionics*, Vol. 136-137, p. 1189, 2000.
- [16] S. S. Sekhon, N. Arora, and S. A. Agnihotry, "PAN-based gel electrolyte with lithium salts", *Solid State Ionics*, Vol. 136-137, p. 1201, 2000.
- [17] D. Kang, D. Kim, S. Jo, and H. Sohn, "Preparation and characterization of gel polymer electrolytes based on methyl methacrylate-styrene copolymer", *J. Power Sources*, Vol. 112, p. 1, 2002.
- [18] C. Kim and S. Oh, "Spectroscopic and electrochemical studies of PMMA-based gel polymer electrolytes modified with interpenetrating networks", *J. Power Sources*, Vol. 109, p. 98, 2002.
- [19] H. Kim, G. Choi, S. Moon, and S. Kim, "Electrochemical properties of Li ion polymer battery with gel polymer electrolyte based on polyurethane", *J. Applied Electrochem.*, (2003) in press
- [20] M. L. Digar, S. L. Hung, T. C. Wen, and A. Gopalan, "Studies on cross-linked polyurethane acrylate-based electrolyte consisting of reactive vinyl/divinyl diluents", *Polymer*, Vol. 43, p. 1615, 2002.
- [21] C. Kim, B. Kim, and K. Kim, "Synthesis and characterization of polyether urethane acrylate-LiCF₃SO₃-based polymer electrolytes by UV-curing in lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 84, p. 12, 1999.
- [22] H. Kim, J. Shin, C. Doh, S. Moon, and S. Kim, "Preparation of gel polymer electrolytes using tri (ethylene glycol) dimethacrylate and their electrochemical performances", *J. Power Sources*, Vol. 112, p. 469, 2002.