

리튬이온폴리머전지용 가교형 겔폴리머전해질의 중합조건 최적화 연구

Optimization Study on Polymerization of Crosslink-type Gel Polymer Electrolyte for Lithium-ion Polymer Battery

김현수^{1,a}, 문성인¹, 김상필²
(Hyun-Soo Kim^{1,a}, Seong-In Moon¹, and Sang-Pil Kim²)

Abstract

In this work, polymerization conditions of the gel polymer electrolyte (GPE) were studied to obtain better electrochemical performances in a lithium-ion polymer battery. When the polymerization temperature and time of the GPE were 70 °C and 70 min, respectively, the lithium polymer battery showed excellent a rate capability and cycleability. The TMPETA (trimethylolpropane ethoxylate triacrylate)/TEGDMA (triethylene glycol dimethacrylate)-based cells prepared under optimized polymerization conditions showed excellent rate capability and low-temperature performances. The discharge capacity of cells at 2 C-rate showed 92.1 % against 0.2C rate. The cell at -20 °C also delivered 82.4 % of the discharge capacity at room temperature.

Key Words : Monomer, Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate, Triethylene glycol triacrylate, Lithium ion polymer battery, Gel polymer electrolyte, Ionic conductivity

1. 서론

리튬이온전지에 사용되는 전해액은 인화성이 높은 유기용매에 전해질염을 용해한 액체 상태이기 때문에 위험성이 따른다. 실제 상용화되어 있는 리튬2차전지에서는 이러한 위험성을 배제하기 위하여 전자 보호회로 등 다양한 안전장치가 장착되어 있으나, 잠재적인 위험성을 항상 갖고 있다. 따라서 최근에는 누액의 가능성 등을 배제하고 안전성을 향상시키기 위하여 액체전해액을 겔화시킨 겔폴리머전해질을 사용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 겔폴리머전해질에서 액체 전해액을 고형화하기 위하여 검토되는 폴리머는 열가소계 고

분자 및 가교기를 갖는 올리고머 중합체 등이 있다. 열가소계 고분자로는 polyacrylonitrile(PAN)[1], poly(vinylidene fluoride)(PVdF)[1], poly(ethylene oxide)(PEO)[3,4], poly(methyl methacrylate)(PMMA)[5,6] 등이 검토되고 있다. 특히, polyvinylidene fluoride-hexafluoro propylene(PVdF-HFP)[7] 공중합체를 이용한 전지가 실용화되어 있다. 그러나 열가소계 고분자를 이용하는 경우에는 전해액과 고분자의 혼합용액의 점도가 매우 높아서 전극 내부로의 함침이 곤란하다. 또한 가교를 하지 않기 때문에 비교적 고온에서 전해질이 유동할 염려도 있다. 전지 내부에서 이상반응이 일어나 고온 상태가 되는 경우 전해액이 유동성이 있으면 이상반응이 일어나는 지점으로 새로운 전해질이 공급되어 이상반응이 멈추지 않는 경우도 발생한다.

한편, 가교기를 갖는 고분자로는 tetra(ethylene glycol) diacrylate (TEGDA)[8,9], tri(ethylene glycol) dimethacrylate (TEGDMA)[10] 그리고 poly-

1. 한국전기연구원 전지연구그룹

(경남 창원시 성주동 28-1)

2. (주)나래나노텍 기술연구소

a. Corresponding Author : hskim@keri.re.kr

접수일자 : 2004. 10. 28

1차 심사 : 2004. 12. 3

심사완료 : 2004. 12. 8

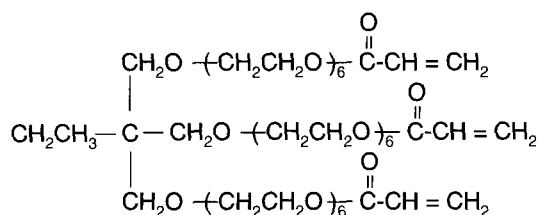
urethane acrylate (PUA)[11,12] 등이 있으며, 이는 아크릴레이트와 메타크릴레이트 단량체를 가교하여 매트릭스로 한 것이다. 이러한 겔폴리머전해질의 상온 이온전도도는 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상을 나타내어 리튬이온폴리머전지에서 필요한 이온전도도를 만족하지만, 사이클 특성이 만족스런 수준에 도달하지 못하고 있는 실정이다. Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate(TMPETA)는 액체 전해액과 상용성이 우수한 ethylene oxide기와 기계적 물성이 높은 propylene oxide기가 함유되어 있어서, 원하는 물성을 얻기가 용이한 macromonomer이다. 또한 말단에는 비닐결합이 3개가 존재하기 때문에 높은 가교밀도도 얻을 수 있어서 겔폴리머전해질 용으로 적합하다.

본 연구에서는 TMPETA 및 TEGDMA를 단량체로 사용했을 때 중합온도 및 시간에 따른 겔폴리머전지의 충방전 특성을 통하여 겔폴리머전해질의 중합조건을 최적화하고자 한다. 또한 aging 조건 및 겔폴리머전지의 제조공정에 따른 겔폴리머전지의 특성평가를 통하여 최적 제조공정 조건을 찾아가 하였다.

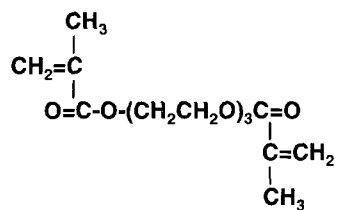
2. 실험

본 실험에서 반응성 단량체로는 TMPETA ($M_w = 1,090$, Aldrich Chemical) 및 TEGDMA ($M_w = 286$, Aldrich Chemical)를 사용하였고, 반응개시제로는 BBP [bis (4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate, Aldrich Chemical]를 사용하였다. 그림 1에는 TMPETA 및 TEGDMA의 화학구조를 나타낸 것이다. 전해액으로는 1.0 M LiPF_6 /ethylene carbonate (EC)+propylene carbonate (PC)+ethylmethyl carbonate (EMC) + diethyl carbonate (DEC) (30 : 20 : 20 : 30 wt%)를 사용하였고, 단량체는 액체전해액에 대해 3.0 wt%를, 개시제는 단량체에 대하여 2.0 wt%를 첨가하였다. 여기에서 반응성 단량체인 TMPETA와 TEGDMA의 혼합비율은 80 : 20 wt%로 하였다. 정극 및 부극활물질로는 시판 중인 LiCoO_2 와 MCF (Mesophase Carbon Fiber)를 사용하였다. 도전재 및 결합제로는 VGCF (vapor growth carbon fiber)와 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 각각 사용하였다. 정극 및 부극의 전극 조성은 활물질:도전재:결합제를 91 : 6 : 3 및 90 : 2 : 8 wt%로 하였다. 제조된 각 슬러리는 건조 후 압연을 하고, 알루미늄 및 동 집전체 위에 코팅을 하

였다. 리튬이온폴리머전지는 정극 및 부극 전극을 적층한 후 외장재로 사용한 Al laminated film 내부에 삽입하고 precursor를 주입하고 진공봉입을 하여 제작하였다. 전해액 주입 후 상온에서 aging 후에 열풍순환식 건조기를 사용하여 열중합하여 반응성 단량체가 함유된 precursor를 가교형 고분자로 만들었다. 그 후 Formation과 Grading을 거쳐 전지를 완성하였다. 공정순서에 따른 겔폴리머전지의 특성을 평가하기 위하여 중합공정 및 Formation 공정 순서를 서로 달리하여 전지를 제작한 후 겔폴리머전지의 특성을 비교 평가하였다. 전구체의 준비 및 주입 등은 수분의 영향을 배제하기 위하여 Ar 가스로 치환된 드라이룸에서 이루어졌다.



(a) Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate



(b) Tri(ethylene glycol) dimethacrylate

그림 1. Trimethylolpropane ethoxylate triacrylate 및 tri(ethylene glycol) dimethacrylate의 화학구조.

Fig. 1. Chemical structure of trimethylolpropane ethoxylate triacrylate and tri(ethylene glycol) dimethacrylate.

제조된 리튬이온폴리머전지의 전지 특성 및 안정성에 대하여 알아보았다. 전지의 방전율에 따른 방전특성을 알아보기 위하여 충전시는 0.5 C의 정전류로 4.2 V까지 실시하고 전류가 1/20 C가 되면 종료하였고, 방전은 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C, 2.0 C의

전류율로 하여 전지전압이 3.0 V에 도달하면 종료하였으며, 평가는 Maccor 3000 시리즈를 이용하였다. 온도에 따른 리튬이온폴리머전지의 방전특성을 알아보기 위하여는 -20, -10, 0, 25 °C에서 0.5 C의 전류율에서 충방전 거동을 살펴보았다. 전지의 저온특성은 전지를 상온에서 만충전하고 소정 온도에서 4시간 방치 후 0.5 C 정전류로 3.0 V까지 방전하여 방전거동을 평가하였다. 사이클특성은 23 °C에서 1.0 C로 충방전하였을 때의 충방전 곡선을 측정하여 평가하였다. 리튬이온폴리머전지의 안전성을 알아보기 위하여는 과충전 및 과방전시험을 하였다. 과충전은 전지를 완전히 방전시킨 후 전지용량의 250 %가 될 때까지 충전하였으며, 시험 중에 전지전압이 12 V에 도달하면 시험을 종료하였다. 겔폴리머전지의 Swelling 특성은 만충전된 전지를 85 °C에서 4 hr 방치하고, 방치 전후의 전지 두께 변화를 측정하여 평가하였다

3. 결과 및 고찰

지금까지 겔폴리머전해질은 고체상태의 폴리머는 유기용매에 의하여 가소화되어 필름 상태로 제작되어 왔다. 여기에서 폴리머 매트릭스는 필요한 기계적 강도를 담당하며, 유기용매 즉 액체전해액이 이온전도도를 확보하는 역할을 하였다. 일반적으로는 액체 전해액의 함량이 증가하면 기계적강도는 낮아지나 이온전도도는 증가하였다. 따라서 겔폴리머전해질내에서 액체 전해액의 함량은 위의 두가지 성질을 고려하여 최적화되어 왔다. 예를 들어, PAN계 겔폴리머전해질은 액체 전해액을 약 80 wt%를 사용하는 것이 최적으로 보고하고 있다 [13-15]. 그러나 본 연구에서는 액체전해액에 반응성 단량체를 혼합한 전구체를 전지 내부에 주입하고 경화하기 때문에 필름 상태의 겔폴리머전해질에서 필요한 만큼의 기계적강도가 요구되지 않는다. 따라서 액체 전해액의 양을 95 wt% 이상으로 할 수 있기 때문에 높은 이온전도도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

그림 2는 액체 유기전해액에 대하여 TMPETA : TEGDMA = 80 : 20 wt%인 반응성 단량체를 3.0 wt%, 개시제로 1.0 wt% BBP를 첨가한 전구체를 시험관에서 50 ~ 80 °C의 온도에서 겔화가 이루어지는 시간을 측정하여 나타낸 것이다. 중합온도가 상승함에 따라 겔화 시간은 지수함수적으로 감소하고 있으며, 이는 겔폴리머전해질의 겔화 (gellation = conversion)는 1차적으로 온도에 지

배되는 것을 나타내는 것이다.

그림 3은 중합온도에 따른 겔폴리머전지의 사이클 특성 곡선을 나타낸 것이다. 충방전은 1.0 C의 전류율로 하였다. 중합온도가 80 °C인 경우, 사이클 성능이 매우 빠른 속도로 열화하는데 이것은 높은 온도에서 노출된 유기용매 및 전해질염의 부반응에 의한 것으로 생각된다. LiPF₆는 열적으로 불안정하여 유기용매 하에서는 85 °C에서 분해한다고 알려져 있다[16]. 중합온도가 50 °C인 경우도 사이클이 진행됨에 따라 수명성능이 열화하는데 이것은 겔폴리머전해질의 conversion을 낮기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 TMPETA와 TEGDMA를 사용한 겔폴리머전지는 60 ~ 70 °C에서 중합하면 거의 동등한 사이클수명 특성을 나타내기 때문에, 최소온도인 60 °C가 최적 중합온도라 할 수 있다.

그림 4는 60 °C에서 중합한 겔폴리머전지에 대하여 충방전 사이클 수명 실험 후 전지를 해체하여 전극 표면을 광학현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다. 충방전 사이클 진행 후, 전지 해체시 양극과 격리막이 잘 접착되어 있지만, 음극 표면에 일부 부분적으로 lithium dendrite가 석출되어 있고 격리막과 밀착도 약하였다.

중합시간이 겔폴리머전지의 특성에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 중합온도를 60 °C로 하고 중합시간을 60 ~ 100분으로 하여 겔폴리머전지를 제작하여 그 충방전 특성을 평가하였다. 그림 5는 중합온도를 60 °C로 하였을 때, 중합시간에 따른 사이클수명 특성을 나타낸 것이다. 겔폴리머전지의 초기충방전효율은 약 95 % 전후로 종래 리튬이온전지 시스템과 유사하였다. 겔화 시간이 60 ~ 80분인 경우에는 100사이클 경과 후 초기용량의 약 85.7 ~ 88.6 %를 유지하였으나, 90분 및 100분인 경우에는 74.3 및 63.9 %로 열화가 상대적으로 심하였다. 즉, 중합이 가능한 한도 내에서는 중합시간이 짧은 것이 사이클수명 특성이 더 우수하였다. 그리고 중합시간이 길수록 수명 특성이 열화하는데 이것은 고온 방치에 따른 극판 열화 혹은 겔폴리머전해질 내에서의 부반응 때문인 것으로 판단된다.

그림 6은 겔폴리머전지에 대하여 상온에서 aging 시간을 달리하였을 경우의 사이클수명 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 aging이 2일 이하의 충분히 aging되지 않아 초기 사이클이 진행되는 동안에 방전용량이 감소가 큰 반면에, aging이 3일 이상은 충분히 aging되어 사이클이 진행됨에 따라 방전용량 특성이 우수하였다.

이는 유기전해액 보다 상대적으로 점도가 매우 높은 단량체가 함유된 혼합 전해액을 사용하기 때문에 액체전해액보다 점성이 높아져서 전극내부로의 함침특성이 떨어지기 때문인 것으로 생각된다. 전극과 전해질과의 계면 안정성은 장기 사이클수명을 보증하는 중요한 인자이다[17]. 따라서 전해액이 전극내부로 충분히 함침이 되고 경화가 되어 낮은 계면저항을 유지하는 것이 중요하다고 할 수 있다. 충방전 수명 실험 후 전지 내부의 전극을 관찰해 본 결과, 양극은 격리막과 강하게 밀착되어 있으나 음극은 여전히 밀착성이 좋지 않았다. 또한 전지 해체시 투명한 액체 전해액이 조금씩 극판 표면에 잔재하지만 휘발성이 거의 없는 것으로 보아 겔이 형성되어 있는 것으로 판단된다. 이상에서 알 수 있는 것과 같이 겔폴리머전지는 충분한 aging을 가진 후 중합하는 것이 바람직하며, 최적 aging 시간은 3일 정도인 것으로 판단된다.

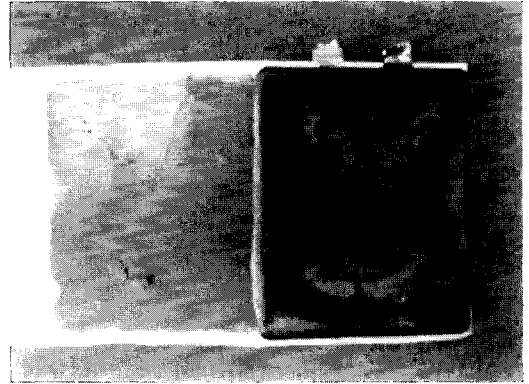


그림 4. 충방전 사이클 진행후의 겔폴리머전지의 전극사진.

Fig. 4. Photograph of electrode of the GPEB after charge/discharge cycling.

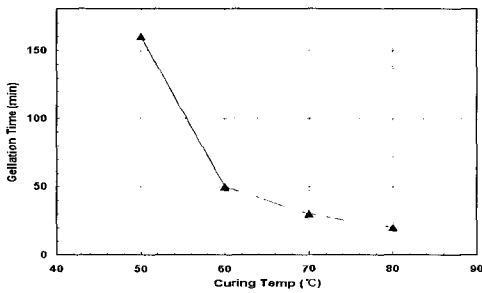


그림 2. 중합온도에 따른 겔폴리머전해질의 겔화 시간.

Fig. 2. Gellation time with curing temperature in gel polymer electrolyte.

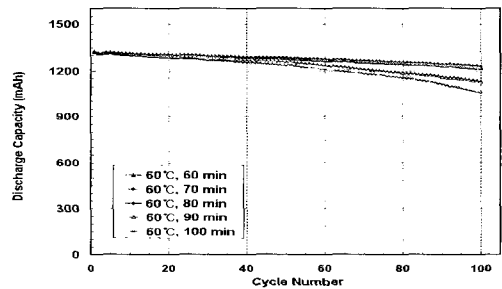


그림 5. 중합시간에 따른 겔폴리머전지의 사이클 특성.

Fig. 5. Cycleability profile of gel polymer battery with curing time.

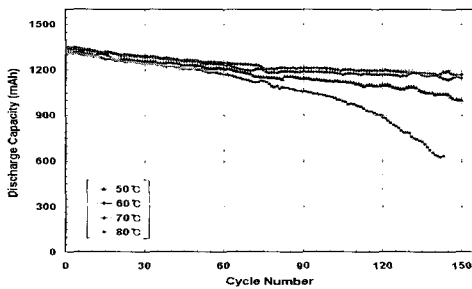


그림 3. 중합온도에 따른 겔폴리머전지의 사이클 특성 곡선.

Fig. 3. Discharge capacity of gel polymer battery with charge and discharge cycling.

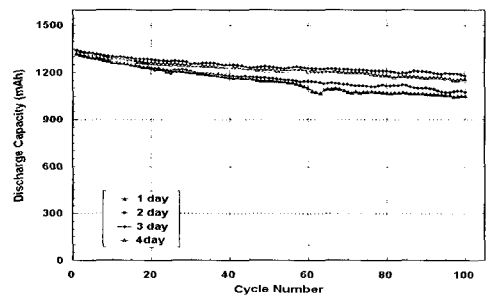


그림 6. Aging 시간에 따른 겔폴리머전지의 충방전 사이클수명 특성.

Fig. 6. Discharge capacity of gel polymer battery with aging time.

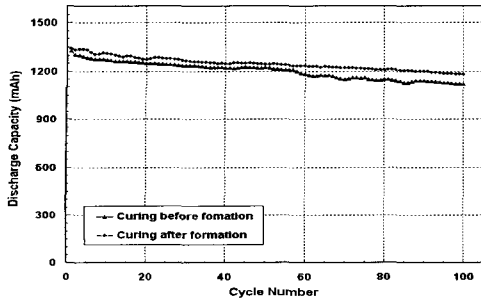


그림 7. 중합 및 Formation 순서에 따른 겔폴리머 전지의 사이클 수명 특성.

Fig. 7. Discharge capacity of gel polymer battery with curing and formation process.

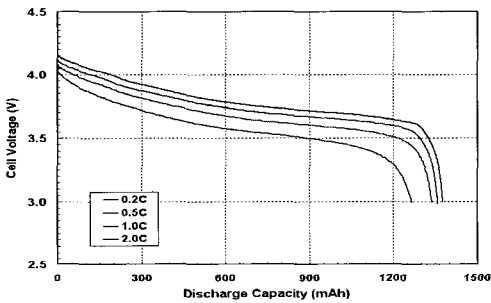


그림 8. 겔폴리머전지의 율특성 곡선.

Fig. 8. Voltage profiles of gel polymer battery obtained various current rate.

그림 7은 겔폴리머전지의 제작시 중합공정 및 formation공정 순서를 달리하였을 경우의 사이클수명 특성을 나타낸 것이다. 겔폴리머전지에서는 공정을 기존 formation 후 중합공정을 채택하는 경우에 비하여 중합공정을 나중에 취하는 것이 수명능력이 더 개선되었음을 알 수 있다. 이는 formation공정에 의해 팽창된 전극(특히 음극 전극) 내부까지 전해액이 충분히 함침되고, 중합공정에서 전체적으로 균일하게 겔화 반응이 이루어져 내부저항이 낮아지기 때문으로 판단된다.

그림 8은 위에서 최적화시킨 겔폴리머전지의 제조공정 및 조건에 따라 제작한 전지의 율특성을 나타낸 것이다. 겔폴리머전지의 0.2 C, 0.5 C, 1.0 C 및 2.0 C의 방전율에서의 방전용량은 각각 1,376, 1,359, 1,338, 1,267 mAh이며, 0.2 C의 용량

대비 0.5 C, 1.0 C 및 2.0 C의 방전용량은 각각 98.7, 97.2, 92.1 %로 액체 전해액을 사용하는 리튬이온전지 시스템과 유사한 율특성을 나타내고 있다.

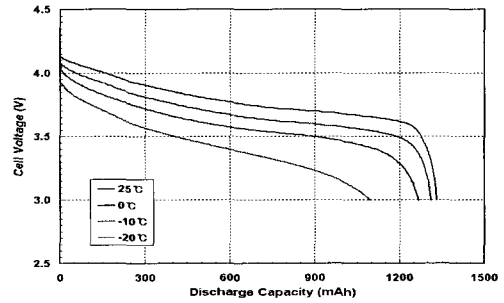


그림 9. 겔폴리머전지의 저온 특성 곡선.

Fig. 9. Voltage profiles of gel polymer battery at low temperature.

그림 9는 겔폴리머전지의 온도에 따른 방전특성을 나타낸 것이다. 겔폴리머전지의 25, 0, -10, -20 °C에서의 방전용량은 각각 1,331, 1,312, 1,268, 1,097 mAh이며, 상온 용량대비 0, -10, -20 °C에서의 방전용량은 각각 98.6, 95.2, 82.4 %로 액체 전해액을 사용하는 리튬이온전지 시스템과 유사한 저온특성을 나타내고 있다. 겔전해질질의 이온전도도는 전해질염의 농도뿐만 아니라 유전율이나 점도와 같은 용매의 물리적 성질에 크게 의존한다 [18,19]. 넓은 온도범위에서 전지가 사용되려면 유기용매는 낮은 빙점과 높은 비등점을 가져야 한다. 높은 유전율과 낮은 점도를 갖는 EC 및 PC 등은 이러한 전해질용으로 적합한 용매들이다. 그러나 일반적으로 PC는 리튬과 반응하는 것으로 알려져 소량만 사용가능하나, 본 겔전해질에서는 20 wt%를 첨가한 혼합용매를 사용하였으며, 이것이 우수한 저온특성을 나타내는 요인의 하나라고 판단된다. 향후 겔폴리머전지의 저온특성은 전해액 조성의 최적화뿐만 아니라 전극설계 최적화 등을 통하여 더욱 개선이 가능할 것으로 판단된다.

60 °C에서 60분간 중합한 겔폴리머전지를 85 °C에서 4시간 방치한 후, 그 전후의 전지두께를 측정하여 swelling 특성을 평가하였다. 그 결과, 겔폴리머전지는 고온노출 후에 두께가 4.5 % 증가에 그쳐 우수한 swelling특성을 나타내었으며, 이는 전극 내부까지 함침된 단량체가 균일하게 중합되었기 때문으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 TMPETA/TEGDMA계 겔폴리머 전해질의 중합조건 최적화 연구를 통하여 아래의 결론을 얻었다.

- 1) 겔폴리머 전해질용 전구체의 중합시, 중합온도가 상승함에 따라 겔화 시간은 지수함수적으로 감소하였다. 이는 겔폴리머 전해질의 겔화는 1차적으로 온도에 지배되는 것을 나타내는 것이다.
- 2) 60 °C 및 70 °C에서 중합시킨 겔폴리머 전지의 사이클특성이 가장 우수하였다. 50 °C인 경우에는 겔폴리머 전해질의 낮은 conversion율로 인하여, 80 °C인 경우는 전극과 집전체와의 낮은 결합력으로 인하여 사이클 성능이 좋지 않은 것으로 생각된다.
- 3) 중합시간이 60 ~ 80분인 겔폴리머 전지는 100사이클 경과 후 초기용량의 약 86 ~ 89%를 유지하였으나, 중합시간이 90분을 초과한 경우에는 약 70 % 이하로 열화가 상대적으로 심하였다. 이는 고온에서의 극관 열화 혹은 전해질의 부반응 때문인 것으로 판단된다.
- 4) 겔폴리머 전지의 aging은 3 ~ 4일인 경우가 사이클 특성이 우수하였다. 이는 aging이 충분하지 않은 경우 반응성 단량체가 전극내부로 충분히 함침되지 않기 때문인 것으로 생각된다.
- 5) TMPETA 및 TEGDMA를 이용한 겔폴리머 전지는 우수한 고율 및 저온특성을 나타내었다. 2.0 C 방전율에서는 0.2 C 방전용량 대비 92.1 %, -20 °C에서의 방전용량은 상온대비 82.4 %로 액체 전해액을 사용하는 리튬이온전지 시스템과 유사한 전지특성을 나타내었다.

참고 문헌

[1] K. M. Abraham and M. Alamgir, "Li⁺-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 5, p. L1657, 1990.

[2] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet, and I. I. Olsen, "Microporous PVdF gel for lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 81-82, p. 804, 1999.

[3] B. Scrosati, F. Croce, and L. Persi, "Impedance spectroscopy study of PEO-based nonocomposite polymer electrolytes", *J. Elec-*

trochem. Soc., Vol. 147, No. 5, p. 1718, 2000.

[4] 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도특성", *전기전자재료학회지*, 8권, 4호, p. 412, 1995.

[5] H. Kim, J. Shin, S. Moon, and S. Kim, "Preparation of gel polymer electrolytes using pmma interpenetrating polymeric network and their electrochemical performances", *Electrochim. Acta*, Vol. 48-11, No. 11, p. 1573, 2003.

[6] J. Adebahr, N. Byrne, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and P. Jacobsson, "Enhancement of ion dynamics in PMMA-based gels with addition of TiO₂ nano-particles", *Electrochim. Acta*, Vol. 48, No. 14-16, p. 2099, 2003.

[7] V. Arcella, A. Sanguineti, E. Quartane, and P. Mustarelli, "Vinylidene fluoride - hexafluoropropylene copolymers as hybrid electrolyte components for lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 81-82, p. 790, 1999.

[8] H. Kim, J. Shin, S. Moon, and M. Yun, "Electrochemical properties of poly(tetraethylene glycol diacrylate) based gel electrolytes for lithium-ion polymer batteries", *J. Power Sources*, Vol. 119-121, p. 482, 2003.

[9] M. J. Erickson, R. Frech, and D. T. Glatzhofer, "Gel electrolytes based on crosslinked tetraethylene glycol diacrylate/poly(ethylenimine) systems", *Polymers*, Vol. 45, No. 10, p. 3389, 2004.

[10] 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, No. 2, p. 469, 2002.

[11] 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.*, Vol. 33, No. 6, p. 491, 2003.

- [12] 김현수, 김성일, 최관영, 문성인, 김상필, “리튬 이온전지용 Urethane기 겔폴리머 전해질에 관한 연구”, 전기전자재료학회논문지, 15권, 12호, p. 1033, 2002.
- [13] H. Hong, C. Liquan, H. Xuejie, and X. Rongjian, “Studies on PAN-based lithium salt complex”, *Electrochim. Acta*, Vol. 37, No. 9, p. 1671, 1992.
- [14] K. M. Abraham, H. S. Choe, and D. M. Pasquariello, “Polyacrylonitrile electrolyte-based Li ion batteries”, *Electrochim. Acta*, Vol. 43, No. 16-17, p. 2399, 1998.
- [15] D. Ostrovskii and P. Jacobsson, “Concentration changes in PAN-based polymer gel electrolyte under current flow: in situ micro-raman investigation”, *J. Power Sources*, Vol. 97-98, p. 667, 2001.
- [16] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, and K. Kinoshita, “Chemical reactivity of PF_5 and LiPF_6 in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions”, *Electrochem. Solid-State Letters*, Vol. 4, No. 4, p. A42, 2001.
- [17] J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, “Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries”, *J. Power Sources*, Vol. 77, No. 2, p. 183, 1999.
- [18] A. Webber, “Conductivity and viscosity of solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ and their mixtures”, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 9, p. 2586, 1991.
- [19] 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.