

Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)계 겔-전해질의 열적, 전기적 특성

김영완 · 최병구[†] · 안순호^{*}

단국대학교 과학교육과, ^{*}(주)LG화학/기술연구원 Battery 연구센터
(1999년 12월 3일 접수)

Thermal and Electrical Properties of Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based Gel-Electrolytes

Y. W. Kim, B. K. Choi[†], and S. H. Ahn^{*}

Department of Science Education, Dankook University

^{*}LG Chemical Ltd. Battery Research Center

[†]e-mail : bkchoi@dankook.ac.kr

(Received December 3, 1999)

요약: 이온전도도가 높으며 균일하고 또 기계적 강도와 전기화학적 안정성이 우수한 전해질막을 얻기 위하여 poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) 공중합체를 전해질의 지지체로 선택하고, LiClO₄ 염이 포함된 ethylene carbonate (EC)와 γ -butyrolactone (GBL)의 혼합용매를 사용하여 겔-전해질을 제조하였다. 다양한 조성의 겔-전해질에 대하여 이온전도도, 열분석 및 선형주사전위 실험을 수행하였다. 이온전도도는 30PVdF-HFP+7.8LiClO₄+62.2EC/GBL 전해질막에서 $3.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 가장 높았다. 열분석 결과에서 대부분의 시료는 대략 100 °C 정도까지는 안정하였으며, 특히 염은 고분자 사슬과 민감하게 반응하여 PVdF 결정질의 고온용융점을 낮추는 것을 확인하였다. 리튬 금속과 전해질 사이의 부식에 의해 생성된 부동태막에 의해 계면저항이 시간에 따라 계속적으로 증가하는 것을 확인하였으며, anodic stability는 대략 4.5 V vs. Li까지 안정한 것으로 측정되었다.

ABSTRACT: Polymer electrolyte films consisting of poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP), LiClO₄ and a mixture of ethylene carbonate (EC) and γ -butyrolactone (GBL) were examined in order to obtain the best compromise between high ionic conductivity, homogeneity, dimensional and electrochemical stability. Measurements of ionic conductivity, differential scanning calorimetry and linear sweep voltammetry have been carried out for various compositions. The highest conductivity of $3.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at 30 °C were obtained for a film of 30 (PVdF-HFP) + 7.8LiClO₄ + 62.2EC/GBL. From the DSC study, it has been found that the PVdF-HFP gels are stable up to 100 °C, and the salt lowers the melting temperature of crystalline part of PVdF by interacting sensitively with polymer segments. When Lithium metal is in contact with the gel films, it tends to undergo corrosion and the reaction products accumulate resulting in the formation of a passive film on Li electrode. As the aging time progresses, the interfacial resistance increases continuously. Anodic stability is measured to extend up to about 4.5 V vs. Li.

Keywords: ionic conductivity, PVdF-HFP, polymer electrolyte, gel electrolyte.

서 론

전형적인 PEO/리튬염 고분자 전해질의 전도도가 $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ 정도인데 비해 겔-전해질은 상온에서 10^{-3} Scm^{-1} 에 이르는 높은 이온 전도도를 나타낸다. 최근 몇 년간 많은 연구가 이루어진 겔 고분자 전해질은 poly(acrylonitrile) (PAN),^{1,2} poly(methylmethacrylate) (PMMA)나^{3,4} poly(vinylidene fluoride) (PVdF)와^{5,6} 같은 쌍극자 모멘트를 갖는 고분자 기질 속에 용매와 염이 녹아 들어가 있는 구조이다. 겔-전해질에 사용되는 액체 전해질은 주로 비양성자성 유기용매인 propylene carbonate (PC)나 PC와 ethylene carbonate (EC)의 혼합액에 리튬 염을 해리시킨 것이다. 겔 고분자 전해질의 이온 전도는 액체상에 있는 이온종의 이동에 의하여 이루어진다. 따라서 이온 전도도는 액체 용매에서의 이온 전도도에 접근하게 되며, 전기화학적 안정성도 역시 액체 전해질에 버금가게 된다. 그러나, 겔-전해질은 기계적 강도가 약하고 리튬 음극과의 안정성에도 문제가 발생되고, 충방전 수명도 한계가 있는 문제점이 있다.^{1,7}

Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)는 Bellcore 특허의 미세다공성 고분자 전해질의 지지체로서⁸ PVdF 영역의 결정성은 리튬이온고분자전지 (lithium ion polymer battery (LIPB))의 분리막으로 사용가능할 정도로 전해질막의 경도를 유지하는데 주요하고, 비정질 부분은 액체 전해질을 함침하여 높은 이온 전도성을 갖도록 하는 것으로 알려져 있다. 이 전해질은 현재 상용화 과정에 있는 LIPB에 쓰이고 있으나 기본적인 물성에 대한 연구 발표는 그리 많지 않은 편이다. 본 연구에서는 PVdF-HFP 고분자에 EC와 γ -butyrolactone (GBL)의 혼합 유기용매와 LiClO₄ 염을 다양한 조성으로 혼합하여 겔-전해질 형태로 제조하고, 전기적, 열적 특성을 조사하였다.

실 험

PVdF-HFP 고분자 (92 wt% PVdF에 8 wt% HFP를 공중합한 극성 고분자 (Solvey사)), LiClO₄ 염, EC/GBL 혼합용매, tetrahydrofuran (THF)을

준비하였다. EC와 GBL은 사용하기 전에 4 Å의 분자-체 (molecular sieve)로 습기를 제거하였다. PVdF-HFP 고분자를 60 °C의 온도에서 과량의 THF에 용해시키고, 1:1 몰비의 EC/GBL 혼합 유기용매에 LiClO₄ 염을 60 °C의 온도에서 용해시킨 후 혼합하여 유리판 위에 붓는다. 실온의 Ar 분위기 속에서 하루 이상 THF를 증발시키면 두께가 약 25~100 μm 인 free-standing film이 형성된다.

먼저 혼합 유기용매 EC/GBL과 LiClO₄ 염의 몰비를 8:1로 고정하고, PVdF-HFP의 양을 각각 10, 20, 30, 40, 50 몰%로 변화시킨 시료에 대하여 측정하였다. 다음으로 PVdF-HFP의 양을 30 몰%로 고정하고 다양한 조성의 30PVdF-HFP+(70-y)EC/GBL+yLiClO₄ 전해질 막에 대하여 시험하였다 ((EC/GBL)/LiClO₄의 몰비=2, 4, 6, 8, 16, 32).

이온전도도는 임피던스 분석기 (HP model 4192A LF)로 측정하였다. 직류 전도도를 얻기 위하여 스테인레스 스틸 (SS) 전극을 사용하여 100 Hz에서 1 MHz 범위의 주파수 영역에서 복소 임피던스를 측정하였다. 전해질의 직류 저항은 Z'에 대한 Z''의 그림에 나타나는 높은 주파수 영역의 반원과 낮은 주파수 영역의 직선 부분이 Z' 축과 만나는 점으로 정하였다. 한 종류의 조성에 대하여 적어도 세 개 이상의 시료를 택하여 전도도 측정을 하여 평균값을 취하였다.

열분석은 shimadzu사의 differential scanning calorimeter (TA-50 WSI)를 사용하여 유리전이온도 (T_g), 용점 (T_m) 및 용해열 (H_m)을 구하였다. 밀봉하여 봉해진 10 mg의 열분석용 시료를 He 기체 분위기에서 액체 질소를 사용하여 -130 °C로 냉각시킨 후에 -110 °C에서 250 °C까지 10 °Cmin⁻¹의 비율로 가열하면서 측정하였다.

리튬 전극과 고분자 전해질 사이의 계면의 안정성을 알아보기 위하여 Eco Chemie사의 frequency response analyzer (FRA)로 임피던스를 분석하였다. Li/전해질/Li셀을 구성하여 30 °C에서 0.01 Hz~1 MHz 범위의 주파수 영역에서 시간의 변화에 따라 계면 저항이 변화하는 양상을 OCV 상태에서 측정하였다.

고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 알아보기 위하여 Eco Chemie사의 PGSTAT 20 Potentiostat/Galvanostat을 사용하여 선형주사전위법 (linear

sweep voltammetry (LSV))으로 전류-전압 반응을 측정하였다. Li/전해질/SS 셀에 대하여 리튬 상대전극, SS 작업전극, 리튬 기준전극의 3전극계를 구성하고, 30 °C에서 1 mVs⁻¹의 scan rate로 리튬 기준전극에 대하여 0 V에서 6 V까지 전위를 변화시키면서 측정하였다.

결과 및 고찰

Figure 1은 순수한 PVdF-HFP, PVdF-HFP와 유기용매 GBL과 EC 및 LiClO₄염이 포함된 혼합물의 DSC 열분석 결과를 비교한 그림이다. PVdF-HFP의 유리전이온도 T_g는 Figure 1에서 대략 0 °C 근처에 나타나는 것으로 측정이 된다. 순수한 PVdF의 경우 T_g는 38 °C로 측정되는 것과 비교해보면 HFP 공중합에 의해 고분자가 더 유연해졌다는 것을 잘 나타낸다. PVdF-HFP의 용융 DSC 피크는 약 130 °C와 150 °C의 두 개가 나타난다. 순수한 PVdF의 경우 용융온도 T_m은 171 °C 이므로 HFP가 공중합됨으로써 용융점이 감소하는 것을 나타낸다. 즉, PVdF에 HFP를 공중합하면 T_g와 T_m이 모두 순수

한 PVdF에 비해 낮게 나타나며, 이와 같이 고분자의 가교나 교차에 의해 T_g와 T_m이 연관성있게 변하는 현상은 다른 고분자계에서도 잘 알려진 사실이다.⁹ 이는 T_g와 T_m 모두 기본적으로 고분자 사슬의 경도에 의존하기 때문이다.

유기용매와 염이 포함된 경우에는 0 °C 이하에서 유기용매의 T_m과 고분자의 T_g가 겹쳐 나오므로 PVdF-HFP 영역의 비정질상의 T_g를 측정하기가 곤란하다. PVdF-HFP 영역의 결정상의 고온 용융은 GBL만 포함된 경우에는 100 °C 이전부터 나타나지만 EC만 포함된 경우에는 이보다 높은 온도에서 나타나기 시작한다. 이는 GBL의 용점 (-45 °C)이 EC의 용점 (38 °C)보다 낮기 때문이다. 이는 전해질의 고온 안정성 면에서 EC 용매를 사용하는 것이 더 낫다는 것을 나타낸다. EC/GBL의 혼합용매를 사용한 경우에는 고온특성이 EC만 사용한 경우와 비슷하게 나타난다. 이는 용매의 혼합으로 고온특성이 나쁜 GBL 용매의 단점을 상당부분 보완해 줄 수 있음을 나타낸다.

그림에 나타내지는 않았지만 PVdF-HFP가 유기용매만 함침하고 있는 경우, 30PVdF-HFP+70GBL의 경우에는 GBL의 용점이 -61 °C, 30PVdF-HFP+70EC의 경우에는 EC의 용점이 34 °C, 30PVdF-HFP+35GBL+35EC의 경우에는 EC/GBL의 공용점이 4 °C로 측정이 된다. 즉, 유기용매가 고분자 기질 속에 함침되면 유기용매의 용점이 감소하게 된다. Figure 1에서 염이 첨가되는 경우에는 유기용매의 용점이 더욱 떨어지는 것을 볼 수 있다. 즉 GBL과 염이 포함된 경우에는 GBL의 용점이 대략 -64 °C에 나타나고 EC와 염이 포함된 경우에는 EC의 용점이 대략 14 °C에 나타난다. EC/GBL의 혼합용매가 포함된 경우에는 유기용매가 각각 따로 녹지 않고 -15 °C 근처에서 공용하는 것을 보여준다. EC 용매만 사용하였을 경우에는 저온에서 EC의 결정화 때문에 전해질막으로 사용하기에 문제가 있지만 GBL을 혼합함으로써 인해 저온 특성이 크게 개선됨을 알 수 있다. 또한 EC의 용융 피크의 세기가 GBL의 용융 피크에 비해 강한 것으로 보아 고분자와의 혼화성 (miscibility) 면에서 GBL 용매가 더 우수하다는 것을 나타낸다.

EC/GBL의 재결정 피크는 -50 °C 정도에서 나타난다. 재결정화 열과 용융열의 크기가 거의 비슷한

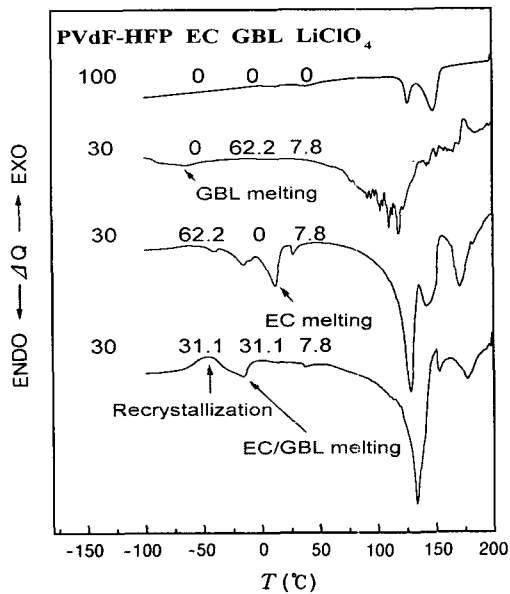


Figure 1. DSC thermograms of PVdF-HFP polymer and PVdF-HFP+EC/GBL+LiClO₄ electrolytes.

것으로 보아 녹는점에서의 흡열 피크는 재결정화한 결정질 부분이 다시 녹아서 생기는 것으로 볼 수 있다. 재결정화 피크가 나타나는 것은 EC/GBL의 결정화가 느리게 일어나기 때문에 quenching 과정 중에 결정화가 일어나기 어렵다는 것을 의미한다.

Figure 2는 유기용매와 염의 비율 8:1로 고정하고 PVdF-HFP의 양을 20~50 몰%로 변화시킨 시료들에 대한 DSC 열분석 결과이다. 유기용매의 양이 많을수록 PVdF-HFP 영역의 결정질의 용융점이 낮아지는 것을 알 수 있다. 모든 시료에서 혼합 유기용매의 재결정 피크는 -52 °C부터 -47 °C 사이에 나타나고, 용융 피크는 -15 °C부터 -5 °C 사이에 나타난다. 유기용매 EC와 GBL이 1:1 몰비로 혼합되었을 때는 각각의 유기용매의 용융점이 따로 나타나지 않고 공유이 일어난다는 것을 잘 나타내고 있다. 이는 PVdF-HFP계 겔-전해질에서 고분자와 용매가 완벽하게 혼합되지 않고, 유기용매가 풍부한 영역이 존재한다는 것을 나타낸다. 또한 유기용매가 풍부한 국부적 영역이 유기용매의 절대량에 관계 없이 모두 존재한다는 것을 보여준다.

Figure 3은 PVdF-HFP를 30 몰%로 고정시켜 놓

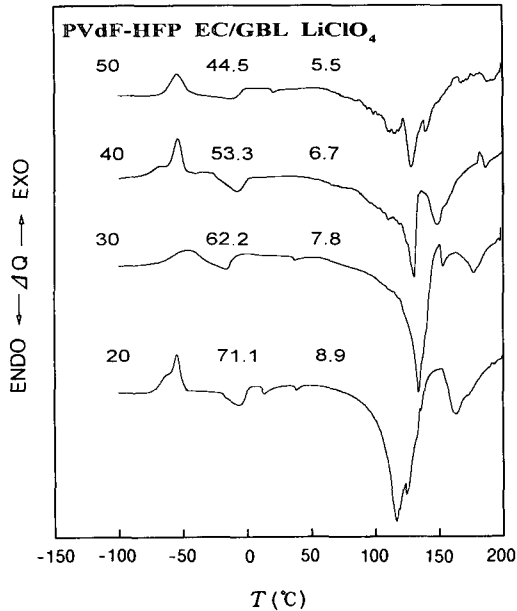


Figure 2. DSC thermograms of PVdF-HFP+EC/GBL+LiClO₄ electrolytes.

고 유기용매와 염의 비율 2:1~32:1로 변화시킨 시료들에 대한 DSC 열분석 결과이다. 유기용매 EC/GBL의 용융은 모든 조성에서 공통적으로 나타나지만 재결정 피크는 나타나지 않는 경우도 관찰된다. 염/유기용매의 비가 작을수록 PVdF-HFP 영역의 결정상의 용융 온도가 높아지고, 용융 피크의 세기는 작아진다. 이는 유기용매가 다량 포함되면 결정화도가 줄어들어 용융 피크의 세기가 줄어들지만 염이 다량 포함되면 해리된 염과 고분자 사슬의 상호작용으로 인해 결정성 PVdF의 용융점이 낮아지기 때문인 것으로 이해할 수 있다. 즉 시료의 결정성을 높여 기계적 강도를 크게 하려면 유기용매의 양을 줄여야 하지만, 반면에 PVdF 결정질의 용융점을 높여 고온에서의 열적 안정성이 우수한 시료를 제조하려면 염의 양을 줄이는 것이 바람직하다는 것을 나타낸다.

DSC 결과를 종합하면, 첫째로 이온전도성을 극대화시키기 위해서는 유기용매의 양을 늘리는 것이 바람직하지만 필름의 기계적 강도를 유지하기 위해서는 유기용매의 양을 줄여 결정화도를 높이는 것이 바람직하므로 이온전도성, 전기화학적 안정성, 기계적 강도 등을 모두 고려하여 유기용매의 양을 최적화시켜

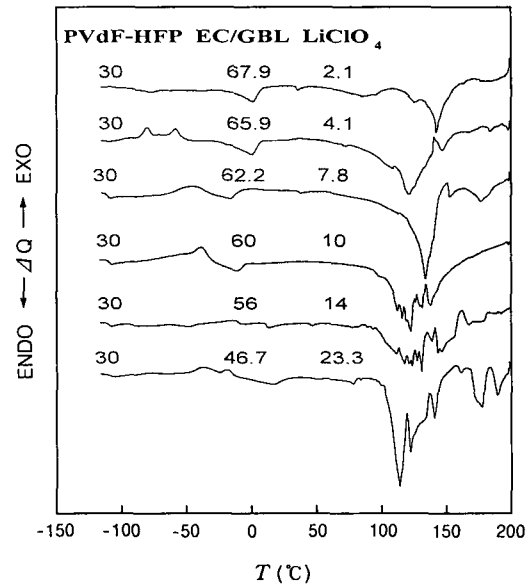


Figure 3. DSC thermograms of PVdF-HFP+EC/GBL+LiClO₄ electrolytes fixed with 30 mol% of PVdF-HFP.

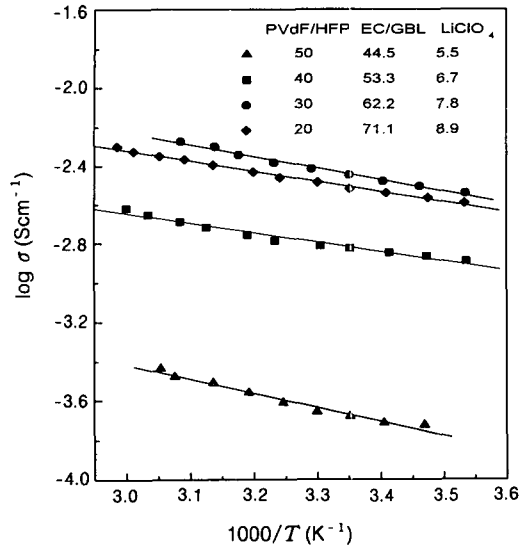


Figure 4. Temperature dependence of the ionic conductivity of PVdF-HFP+EC/GBL+LiClO₄ electrolytes.

야 한다. 둘째로, 염은 고분자 사슬과 민감하게 반응하여 고온 용융점을 낮추므로 이온전도성이 크게 낮아지지 않는 한 염의 양을 최소화시켜야 한다. 셋째로, EC 용매는 PVdF-HFP와의 혼화성이 나쁠 뿐만 아니라 용점이 40 °C로 매우 높기 때문에 단독으로 사용할 수 없고, GBL 용매는 전해질의 고온특성을 나쁘게 하므로 유기용매를 알맞은 비로 혼합하여 전해질 막의 물성을 최적화시키는 것이 바람직하다.

Figure 4와 5에 몇 종류의 PVdF-HFP+EC/GBL+LiClO₄ 전해질의 온도에 따른 이온전도도의 변화 양상을 아래 식과 같은 이온의 이동에 관한 고전적 Arrhenius 식으로 분석하였다.

$$\sigma = A \exp(-E_0/kT)$$

여기서 A 는 상수이고, E_0 는 이온의 이동에 대한 활성화 에너지이다. 10 °C에서 60 °C까지의 온도 범위에서 전도도는 Arrhenius 식을 잘 따른다. PVdF-HFP는 기본적으로 용매를 잡아두는 지지체의 역할을 하므로 이온전도에 거의 기여하지 않는다고 볼 수 있다. 따라서, PVdF-HFP의 양이 적을수록 즉, 용매가 많을수록 전도도가 클 것으로 예상된다. 그러나, PVdF-HFP가 10 몰%일 때에는 전해

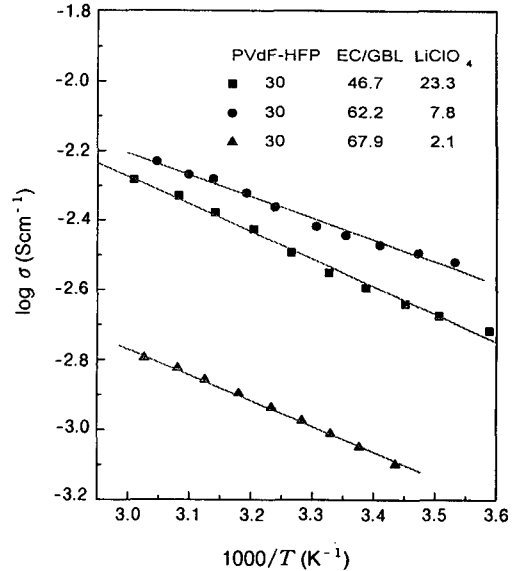


Figure 5. Temperature dependence of the ionic conductivity of PVdF-HFP+EC/GBL+LiClO₄ electrolytes fixed with 30 mol% of PVdF-HFP.

질막이 형성되지 않고, 20 몰%인 경우에는 전해질 막으로 형성은 되었으나 기계적 강도가 매우 나뻣다. 상온에서의 전도도는 유기용매와 염의 비가 8:1인 30 (PVdF-HFP)+62.2LiClO₄+7.8EC/GBL 전해질에서 $3.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 가장 높게 나타났다.

Figure 6은 PVdF-HFP의 양이 30 몰%인 경우의 염과 용매의 조성비에 대한 30 °C에서의 전도도를 비교한 그림들이다. EC/GBL 혼합 유기용매는 높은 유전 상수를 가지므로 염의 해리를 증가시키고, 또한 점도가 낮으므로 이온의 이동을 증대시킨다. PVdF-HFP는 유기용매보다 높은 점도와 매우 낮은 유전 상수를 갖는다. 따라서 Li⁺ 이온은 액체 전해질에서 처럼 EC/GBL에 의해서 대부분 용해된다. EC/GBL은 고분자에 대한 가소제일 뿐만 아니라, 염에 대한 용매이기 때문에 Li⁺ 이온들은 주로 용매 영역을 통하여 이동하는 것으로 보인다. 염의 양이 지나치게 많을 때는 이온 회합 등에 의하여 전도도가 감소하고, 염의 양이 적을 때는 전하운반자의 수가 줄어들기 때문에 전도도가 낮게 나타난다.

Figure 7은 전도도가 가장 높게 나타난 30PVdF-HFP+62.2LiClO₄+7.8EC/GBL 고분자 전해질에 대하여 Li/전해질/Li 셀을 조립하고 30 °C에서 한달

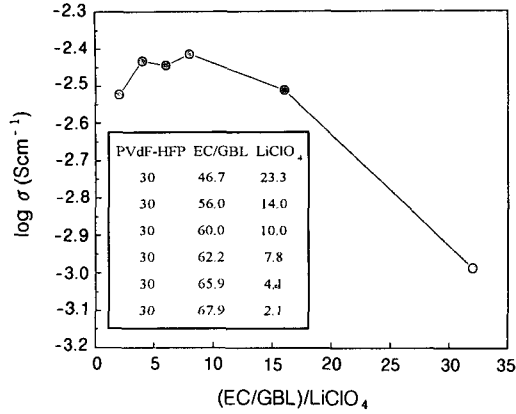


Figure 6. Ionic conductivity at 30 °C for PVdF-HFP + EC/GBL + LiClO₄ electrolytes fixed with 30 mol% of PVdF-HFP.

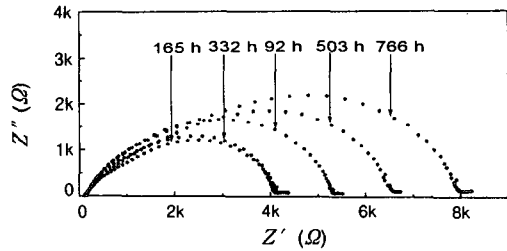


Figure 7. Time evolution of the impedance of a Li/30PVdF-HFP + 62.2EC/GBL + 7.8LiClO₄/Li cell.

여에 걸쳐 FRA 측정을 한 그림이다. 고주파수 영역에서 Z' 축과 만나는 점이 고분자 전해질의 저항 R_b 이며 반원의 크기는 리튬 전극과 고분자 전해질간의 계면 저항 R_i 를 나타낸다. 처음에는 계면저항이 크게 나타나지만 시간이 지나면 다소 줄다가 다시 계속적으로 증가하기 시작한다. 처음에 계면저항이 크게 나타나는 이유는 리튬 금속판과 전해질 필름의 접촉이 불완전하기 때문인 것으로 보인다. 계면저항이 시간에 따라 계속적으로 증가하는 것은 Li 표면의 부동태막이 점진적으로 성장하고 있음을 나타낸다. 이 부동태막은 Li과 전해질 사이의 부식의 산물이다. 즉, 리튬전극과 고분자 전해질 사이의 화학반응으로 형성된 부동태막의 성장으로 인하여 계면저항이 증가함을 알 수 있다. PC와 EC 같은 유기용매는 Li 금속에 대하여 부동태막을 형성함이 알려져 있다.¹⁰⁻¹² 이 부동태막의 성장은 Li-이온 수송을 방해하고 결국 셀을 통

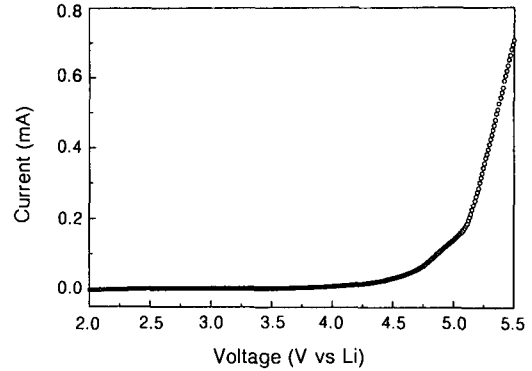


Figure 8. Current-voltage response of 30PVdF-HFP + 62.2EC/GBL + 7.8LiClO₄ electrolyte.

한 전류의 흐름을 막는 결과를 초래한다.

Figure 8은 30PVdF-HFP + 62.2LiClO₄ + 7.8EC/GBL 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 알아보기 위하여 Li/전해질/SS 셀에 대한 3전극 LSV를 실시한 결과이다. 이 고분자 전해질은 4.5 V까지 측정전류가 안정하며 4.5 V 이상에서는 약간씩 전류가 증가하기 시작하여 5 V 이상에서 전류가 급증하기 시작하였다. 이는 전해질의 분해 때문인 것으로 분석된다. 4.7 V와 5.1 V 사이의 약간 튀어나온 부분은 물분자나 혹은 불순물들의 산화 때문인 것으로 보여진다. 본 전해질의 높은 전기화학적 안정성은 고전압 양극 물질인 LiCoO₂나 LiMn₂O₄ 같은 리튬전이금속 산화물과 상용성이 있을 것으로 판단된다.

결론

PVdF-HFP + LiClO₄ + EC/GBL의 전해질막에서 이온전도도는 30PVdF-HFP + 7.8LiClO₄ + 62.2EC/GBL의 조성에서 $3.8 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 로 가장 높았다. 열분석 결과에서 대부분의 시료는 대략 100 °C 정도까지는 안정하였으며, 특히 염은 고분자 사슬과 민감하게 반응하여 PVdF 결정질의 고온용융점을 낮추는 것을 확인하였다. GBL 용매는 전해질의 저온 특성을 좋게 할 뿐만 아니라 PVdF-HFP와의 혼화성이 좋으므로 EC와의 혼합 사용에 우수한 용매인 것을 확인하였다. Li과 전해질 사이의 부식에 의해 생성된 부동태막에 의해 계면저항이 시간에 따라 계속적으로 증가하는 것을 확인하였으며, anodic stability는 대

약 4.5 V까지는 안정한 것으로 측정되었다.

감사의 글: 본 연구는 산업자원부에서 시행한 공업
기반기술개발사업 (주관기관: (주)LG화학)의 지원
으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Croce, F. Gerace, G. Dautzemberg, S. Passerini, G. B. Appetecchi, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta.*, **39**, 2187 (1994).
2. K. M. Abraham, H. S. Choe, and D. M. Pasquariello, *Electrochim. Acta.*, **43**, 2399 (1998).
3. Y. Matsuda, M. Morita, and H. Tsutsumi, *J. Power Sources*, **43/44**, 439 (1993).
4. I. Selvaraj, S. Chakanois, and Y. Chandrasekhar, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 366 (1995).
5. K. Tunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochem. Acta.*, **28**, 833 (1982).
6. J. M. Tarascon, S. Schmutz, A. S. Gozdz, P. C. Warren, and F. K. Shokoohi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**, 595 (1995).
7. G. Pistoia, A. Antonini, and G. Wang, *J. Power Sources*, **58**, 139 (1996).
8. A. S. Gozdz, J. M. Tarascon, O. S. Gebizlioglu, C. N. Schmutz, P. C. Warren, and F. K. Shokoohi, in "Rechargeable Li and Li-ion Batteries", eds. S. Megahed, B. M. Barnett, and L. Xie, Electrochem. Soc., Pennington, 1995.
9. R. G. Beeman, *J. Polymer Sci.*, **9**, 472 (1953).
10. J. G. Thevenin and R. H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 273 (1987).
11. S. Morzilli, F. Bonini, and B. Scrosati, *Electrochimica Acta.*, **32**, 961 (1987)
12. D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, and O. Chusid, *Electrochim. Acta.*, **39**, 51 (1994).