

셀룰로스를 활용한 배터리 분리막 제조기술 및 개발 동향



황수인

- 2019. 세종대학교 나노신소재공학과 졸업(학사)
- 2023-현재. 한양대학교 유기나노공학과 석사과정



정우재

- 2020. 경북대학교 섬유공학과 졸업(학사)
- 2020-현재. 한양대학교 유기나노공학과 석박통합과정



한태희

- 2004. 한양대학교 섬유고분자공학과(학사)
- 2006. KAIST 생명화학공학과(석사)
- 2010. KAIST 신소재공학과(박사)
- 2010. KIST 기능성고분자센터(Post-Doc.)
- 2012. Northwestern Univ.(Post-Doc.)
- 2012-현재. 한양대학교 유기나노공학과 교수

1. 서 론

리튬 이온 배터리(Lithium-ion batteries, LIBs)는 대량 생산과 경제성 등의 이점으로 인해 광범위하게 사용되고 있다. 그러나, 리튬 이온 배터리는 액체 전해질에 의해 전하가 운반되는 구조를 가지고 있어 전해액의 누출, 발화 등의 안전성 문제와 함께 전해질 내의 금속 이온 이동에 의한 수명 단축 등의 문제점들이 대두되고 있다[1]. 이러한 문제를 해결하기 위해 배터리 내부에서 전극을 분리하는 역할을 하는 분리막에 대한 연구는 전해질의 이온전도도 향상 연구와 더불어, 외부 물리 화학적 자극에 의한 안정성, 배터리의 수명 연장 등으로 활발하게 연구되고 있다.

그 중 바이오매스를 이용한 환경 친화적인 배터리 분리막 제작에 대한 연구가 전 세계적으로 주목받고 있다. 바이오매스는 대표적으로 목재, 식물, 동물 등의 생물 기반 자원으로 구성되어 있으며, 이러한 자원들을 효율적으로 분리 및 정제하여 에너지 및 화학 원료 등으로 활용할 수 있다. 현재 바이오매스의 분리 및 정제 기술은 지속적으로 연구 개발되고 있으며, 그 중 셀룰로스는 생분해성이 높고 친환경적인 특성과 함께 우수한 기계적 특성, 열 안정성 등의 기존 상업 고분자 분리막이 갖지 못한 장점으로 인해 배터리 분리막 대안 소재로 연구되고 있다[2-4].

본 논고에서는 셀룰로스를 이용한 리튬이온 배터리 분리막의 개발 현황을 살펴보고, 이러한 연구 결과가 배터리 분리막 분야에 미치는 영향과 의의를 논의하고자 한다. 이를 통해, 셀룰로스를 이용한 배터리 분리막의 발전 가능성과 산업 적용 가능성을 평가하고, 새로운 연구 방향과 전망을 제시하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 고 기능성 배터리 분리막을 위한 나노 셀룰로스의 합성

셀룰로스는 다양한 배열로 1-4-glycosidic 결합 및 반복 β -D-glucopyranosyl 단위로 구성된 선형 고분자이다. 셀룰로스는 식물, 동물, 미생물 등과 같은 바이오매스에서부터 기계적, 화학적 처리를 통해 점점 작은 크기로 생산되며, 최종적으로 nano-scale의 직경을 갖는 셀룰로스 구조체를 제작할 수 있다. 이때, 화학적 처리를 통해 분자 내 수소결합을 조절하여 다양한 특성을 부여하는 연구들이 진행되고 있다[5].

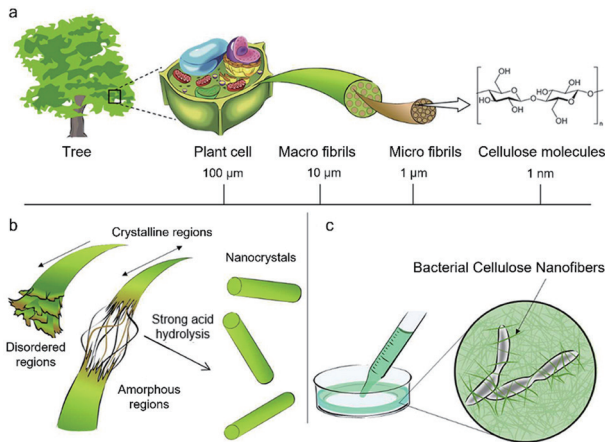


Figure 1. (a)식물이나 나무에 포함된 셀룰로스가 갖는 meter에서 nanometer 크기의 계층적 구조, (b)나노셀룰로스를 포함하는 셀룰로스 와 강한 산 사이의 반응 개략도, (c)셀룰로스 합성 박테리아로부터 배양된 바이오 나노셀룰로스[6].

2.1.1. 수용성 셀룰로스(water-soluble celluloses)

수용성 셀룰로스들은 기존 셀룰로스의 화학적 처리를 통해 제작되며, 이때 불용성 특성을 부여하는 결정구조를 파괴하고, 비결정 영역 확대로 기인한 수분 침투능력을 향상시키는 것이다. 이러한 수용성 셀룰로스는 고분산 용액으로 제조가 용이하며, hydrogel등과 같은 구조체를 제작하기 간편하다는 점에서 배터리 분리막 및 장기간의 약물 전달 어플리케이션에 광범위하게 사용되어 왔다[7].

2.1.2. 셀룰로스 나노 섬유(cellulose nanofiber, CNF)

CNF는 직경이 5~100 nm, 길이가 수에서 수십 μm인 나노 섬유이다. 보통 목재 등에서 얻어진 macro-scale구조의 셀룰로스에서 기계적, 화학적 처리를 통해 micro-, nano-scale 단계로

분해하는 top-down 공정을 진행하여 제작된다. 이러한 CNF는 낮은 공정 비용으로 인한 장점과 비결정 영역과 결정 영역이 반복되는 구조적 특징으로 기계적으로 유연한 특성을 보인다[7]. 셀룰로스 나노 섬유를 재조립하여 bulk-scale의 구조체를 제작했을 때, 높은 흡수성 및 다공성 등의 이점으로 배터리 분리막으로서 다양한 시도들이 이루어지고 있다.

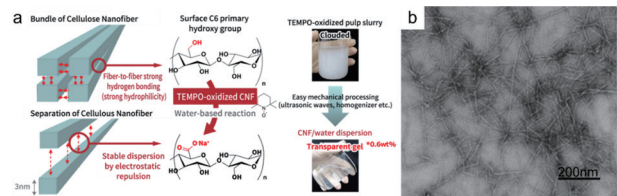


Figure 2. (a)셀룰로스 나노 섬유의 제작 과정과 (b)제작된 셀룰로스 나노 섬유의 TEM 이미지[8].

2.1.3. 셀룰로스 나노 크리스탈(cellulose nanocrystal, CNC)

CNC는 직경이 2~20 nm인 나노 결정으로서 화학적인 처리를 통해 제조된다. CNC는 결정 및 비결정 영역으로 구성된 셀룰로스에 산 처리를 함으로써 비결정 영역으로 hydronium 이온이 침투되며, 이때 glycosidic 결합의 가수분해를 촉진하여 선택적으로 비결정 영역을 제거하는 공정이 대표적이다[9]. 비결정 영역이 제거된 셀룰로스는 높은 결정성 및 종횡비의 장점으로 배터리 분리막에서 기계적 강성을 높이기 위한 첨가제로 사용되고 있다.

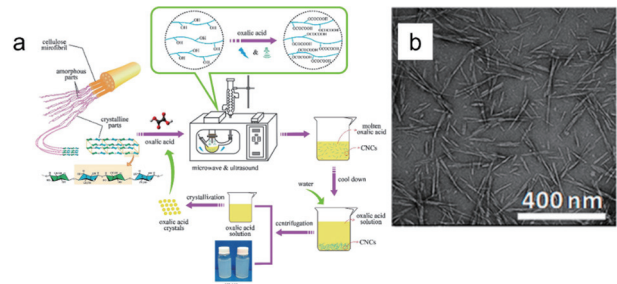


Figure 3. (a)셀룰로스 나노 크리스탈 제조 과정 및 (b)제작된 셀룰로스 나노 크리스탈의 TEM 이미지[10-11].

2.1.4. 박테리아 셀룰로스(bacterial cellulose, BC)

BC는 자연적으로 얻어지는 셀룰로스와는 다르게 미생물을 통해 제작된다. 이 나노 셀룰로스 제작 방법은 헤미셀룰로스(hemicellulose), 펙틴(pectin) 및 리그닌(lignin) 등 불순물 함유량이 적은 순수한 셀룰로스로 제작할 수 있는 효과적인 방법

이다. BC는 탄소와 질소가 포함된 배지 안에서 배양하여 얻어지며, 이때 얻어진 셀룰로스는 3차원 네트워크 구조로 형성된다[12]. BC는 미생물 의해 제작되었다는 점에서 높은 인체 적합성을 가져 약물전달, 화장품 등의 분야에 활발히 이용되지만, 공정 시간이 길다는 한계점이 존재한다.

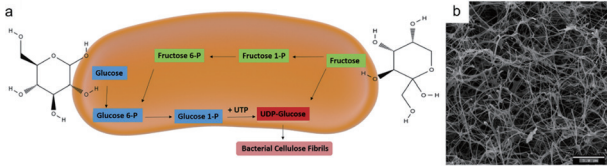


Figure 4. (a)Glucose와 fructose로부터의 경로에 의한 박테리아 셀룰로스 합성 반응과 (b)셀룰로스 섬유에 의해 형성된 3차원 네트워크를 보이는 박테리아 셀룰로스의 SEM 이미지[13-14].

2.2. 셀룰로스 배터리 분리막 제조공정

셀룰로스 기반 배터리 분리막 제조 공정은 셀룰로스, 혹은 셀룰로스와 다른 기능성 물질을 혼합한 복합체를 활용하여 연구되고 있다. 국내외 많은 연구진들은 micro-, nano-scale의 셀룰로스를 재조립하여 bulk-scale에서 기공크기, 기공도, 젖음성 등을 조절할 수 있는 다양한 구조체 제작기술에 대한 연구를 진행하고 있다.

2.2.1. Solvent-casting

Solvent-casting은 가장 간단한 필름 제조 방법이다. 물질을 용해시킨 용액은 평평하고 매끄러운 표면에 casting되고, 용매를 증발시켜 최종적으로 필름이 얻어진다[15]. 이 방법은 모든 멤브레인 제조 공정 중에서 가장 간편한 공정이지만, 멤브레인의 두께를 조절하기 어렵다는 점과 건조된 필름에 미량의 잔류 용매가 포함될 수 있기에 미세 공정을 요구하는 산업에서의 활용도가 낮다[16].

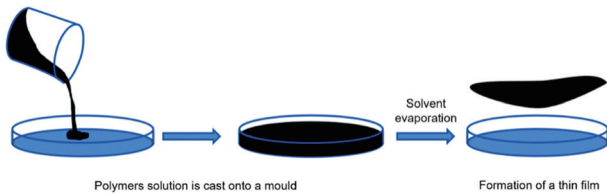


Figure 5. Solvent-casting 공정 개략도[17].

2.2.2. Doctor blade casting

Doctor blade casting은 대규모 영역 멤브레인을 균일하게

제조할 수 있는 빠르고 간단한 방법이다. Doctor blade casting은 blade와 substrate 사이에 일정한 간격을 두어, 용액을 통과시켜 제작된다[18]. 이때, casting 된 용액은 건조 조건을 조절하여 수득 속도를 조절할 수 있고, blade와 substrate 사이의 간격을 조절하여 수 마이크로에서 수백 마이크로 두께를 갖는 멤브레인을 제작할 수 있다. Doctor blade casting 방법은 용액을 casting할 때 유변학적 특성이 중요한 인자이므로, shear stress 하에서 점도가 감소하는 shear-thinning 거동을 갖는 용액을 사용하는 것이 멤브레인으로 제작하기에 유리한 방법이다[19,20].

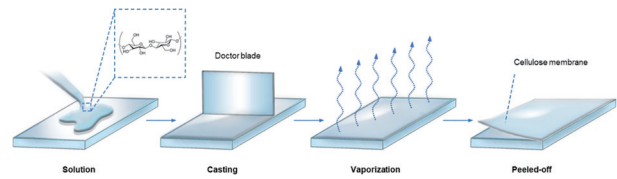


Figure 6. Doctor blade casting 공정 개략도[21].

2.2.3. Vacuum-assisted filtration

수용성 셀룰로스 및 고분산 셀룰로스 나노 물질은 vacuum-assisted filtration방법을 통해 균일한 필름으로 제작될 수 있다[22]. Vacuum-assisted filtration은 여과지를 고정시킨 흡인 여과기 내부에 용액을 부은 후, 진공의 힘을 이용하여 용매를 분리하는 방법이다. 이 방법은 모든 방법들 중 가장 균일한 두께를 갖는 멤브레인을 제작할 수 있지만, 소요되는 시간이 매우 길기 때문에 산업에서의 이용이 제한적이라는 단점이 존재한다.

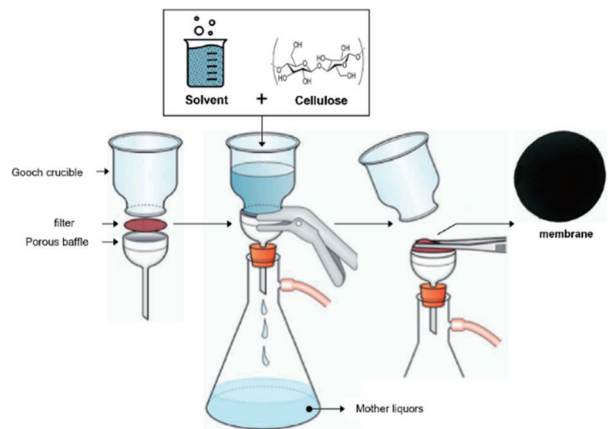


Figure 7. Vacuum-assisted filtration 공정 개략도[23].

2.2.4. Non-solvent induced phase separation(NIPS)

Non-solvent induced phase separation (NIPS)은 다공성 멤브레인 제작을 위한 방법으로 많은 활용이 이루어지고 있다. NIPS 방법은 용질이 분산되지 않고, 용매인 물과는 반응성이 높은 비용매에 분산액을 침전시키는 과정을 통해 얻어진다. 이때, 용매와 비용매 사이의 용해도 차이에 따라 확산 속도를 조절함으로써 멤브레인 내부 기공 크기를 조절할 수 있다[24]. 이후 내부 잔류 용매를 제거하기 위해 건조 공정을 거쳐 최종적으로 멤브레인을 제작할 수 있다.

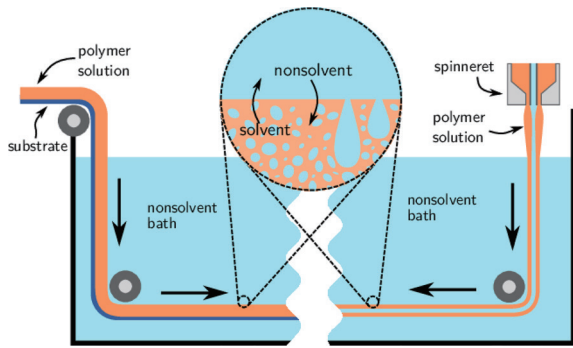


Figure 8. Non-solvent induced phase separation 공정 개략도[25].

2.2.5. Melt-blown spinning & solution blow spinning

Melt-blown spinning & solution blow spinning 은 셀룰로스 분산액 혹은 용용액을 압출하여 나노필라멘트 형태로 제작된다. 고온에서 압출된 셀룰로스 방사 용액은 방사구를 통해 강제로 유체 흐름을 형성하고, 고온의 고속 공기 흐름에 의해서 나노에서 마이크로 직경을 갖는 형태로 제작된다. 이때, 생성된 나노필라멘트는 콜렉터를 이용해 수득되며 방사 시간에 따라 다양한 두께를 갖는 멤브레인으로 제작될 수 있다. 이때, 나노필라멘트의 직경, 두께에 따라 멤브레인의 기공도, 강도 등의 특성을 조절할 수 있다[26].

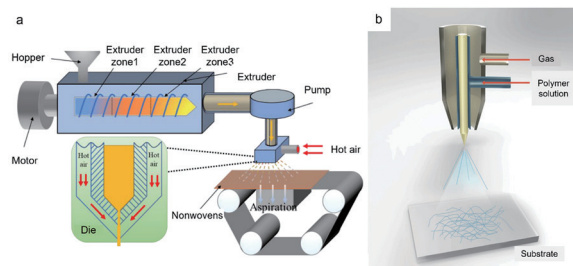


Figure 9. (a)Melt-blown spinning과 (b)solution blow spinning 공정 개략도[27-28].

2.2.6. Electrospinning

Electrospinning은 나노 미터(nm) 크기의 직경을 가진 필라멘트를 생성하기 위한 방법이다. Electrospinning 장치는 고전압 power supply, 셀룰로스 용액을 공급해 줄 수 있는 syringe, spinneret 및 방사된 나노 섬유를 포집하는 collector로 구성된다. Syringe에 부착된 금속 spinneret과 금속 collector 사이에 고전압이 인가되면, spinneret에 압출된 셀룰로스 용액이 나노섬유 형태로 방출된다. 그 후, 나노섬유들은 collector에 포집되어 부직포를 형성한다. 제작된 멤브레인은 melt-blown spinning이나 solution blow spinning으로 제작된 멤브레인에 비해 높은 균일성을 보이기 때문에, 기공도 및 기공 크기 조절에 용이하여 이온 전지의 분리막으로의 가능성을 보여준다. 하지만, 생산 속도가 매우 길기 때문에 산업에서의 이용이 한정적이다[29].

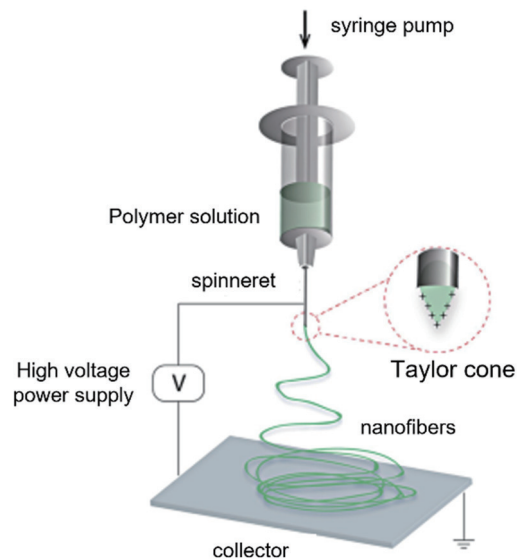


Figure 10. Electrospinning 공정 개략도[30].

2.3. 셀룰로스 분리막의 활용사례

2.3.1. 셀룰로스를 활용한 배터리 분리막 기술 전망

셀룰로스는 작용기 치환을 통해 분자 간 및 분자 내 수소결합을 조절하여 친수-소수성 특성을 조절할 수 있고, nano-scale로 분해하고 멤브레인으로 제작했을 때 기공도 및 기공 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있다. 따라서, 폴리올레핀 계열의 분리막을 셀룰로스로 대체하기 위해 수많은 연구가 이루어지고 있다.

2.3.2. 셀룰로스를 활용한 배터리 분리막 기술 개발 활용사례

한 연구는 상용 분리막의 열 수축 문제점을 해결하기 위해 BC를 활용하여 배터리 분리막을 개발했다[31]. 제작된 셀룰로스 분리막은 아세톤을 보유한 셀룰로스 분리막을 가열 압착하여 기공도가 40~50% 인 가교 3D 네트워크 형태를 나타내는 분리막을 제조했다. 제작된 분리막은 상업적으로 이용되는 폴리올레핀 계열 셀가드(Celgard) 분리막과 비교하여 더 향상된 친수성 특성을 보였다. 또한, 제작된 셀룰로스 분리막은 180 °C에서 3시간 동안 노출되었을 때 열 수축 변화가 보이지 않았고, 셀가드 분리막의 경우 확인한 열 수축을 보였다. 또한, 제작된 셀룰로스 분리막은 높은 전기화학적 안정성과 셀가드 분리막(7.2 kJ mol⁻¹)에 버금가는 활성화 에너지로 LiFePO₄/Li 셀에 장착 시 사이클링 성능 및 율속 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

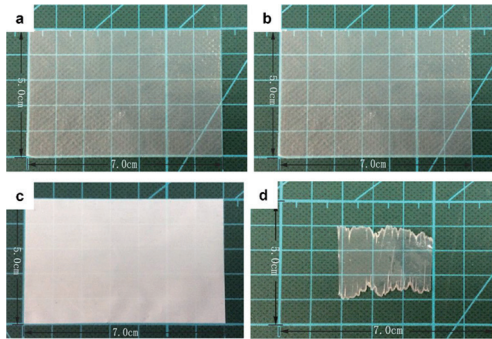


Figure 11. (a, b)제작된 박테리아 셀룰로스 멤브레인(a)과 (c, d)상용 멤브레인이 180 °C에서 3시간 경과한 후, 변화된 모습[31].

Solvent-casting을 활용하여 제작된 CNF 배터리 분리막은 리튬-황(Li-S) 및 Li-symmetric 파우치 셀에서도 응용될 수 있었다[32]. 제작된 분리막은 다공성, 두께, 젖음성, 전기화학적 안정성 및 전기화학적 성능 측면에서 뛰어난 특성을 나타냈다. 또한, 제작된 CNF 분리막은 리튬 금속과 상호작용하여 리튬 금속의 열화를 감소시킬 수 있었고, 리튬 덴드라이트 형성을 방지하여 고에너지 밀도의 리튬-황(Li-S) 및 기타 리튬 금속 전지 분리막으로의 활용 가능성을 보여주었다.

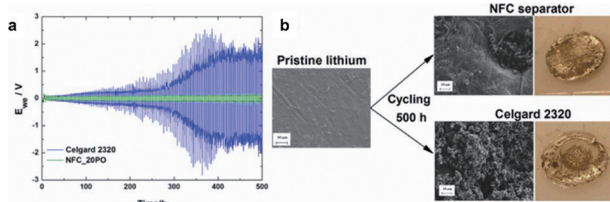


Figure 12. 제작된 셀룰로스 나노 섬유 분리막과 상용 폴리올레핀 계열 분리막이 적용된 Li-symmetric cell에서의 (a)반복되는 리튬 전착과 탈리 과정의 전압 거동 및 (b)500 시간의 사이클링 전, 후의 SEM 이미지와 리튬 표면[32].

최근 CNC를 기반으로 casting되어 mesoporous 구조를 갖는 분리막(MCNC)이 제조되었다[33]. 제작된 mesoporous 분리막은 높은 친수성을 기반으로, 기존의 1M LiPF₆ in ethylene carbonate 전해질과 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₂mim][NTf₂] 이온성 액체에서 모두 10° 이상의 낮은 접촉각을 보였다. 이러한 젖음성의 향상은 meso-scale의 기공이 Li⁺ 이온 이동을 위한 효율적인 경로로 작용한 결과이다. 또한, 이온성 액체와 기존의 전해질에 대하여 각각 2.1-2.7 mS cm⁻¹의 이온전도도를 얻었다. 결과적으로, CNC 기반 분리막은 C/8 속도로 10 사이클 후 91 mAh g⁻¹의 용량을 가지므로 배터리 분리막으로의 활용 가능성을 보여주었다.

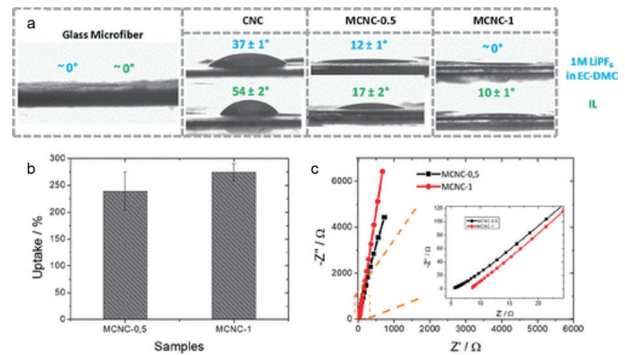


Figure 13. 제작된 셀룰로스 나노 크리스탈 분리막과 mesoporous 셀룰로스 나노 크리스탈 분리막 표면에 떨어트린 유기 전해액과 이온성 액체의 (a)접촉각, (b)전해액 흡수율, (c)mesoporous 셀룰로스 나노 크리스탈 분리막을 포함한 반쪽 전지의 임피던스 측정 결과[33].

Electrospinning를 통해 제작된 수용성 셀룰로스, Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) 복합체 (cellulose/PVDF-HFP)는 기존 폴리올레핀 계열의 배터리 분리막이 갖지 못하는 우수한 내열성 및 재생 가능하고 환경 친화적인 특징으로 고성능 LIBs를 위한 분리막으로 제시되었다. 이 분리막은 상용화된 polypropylene(PP) 분리막에 비해 이온전도도 및 전해액 흡수율이 각 1.6, 2.3배 향상되었고, 우수한 내열성 및 전기화학적 계면 안정성을 가짐을 확인할 수 있었다. 또한, 제작된 분리막이 배터리 내부에 조립되었을 때, 상용 PP분리막에 비하여 우수한 율속 특성, 우수한 용량 유지율 및 더 높은 방전 용량을 나타냈다. 더불어, cellulose/PVDF-HFP 배터리 분리막은 PP분리막과 비교하여 탄소계수가 4배 증가하였고, 이는 사고 충동에 의한 물리적 외력에 대하여 배터리의 안정성이 향상된 것을 의미한다[34].

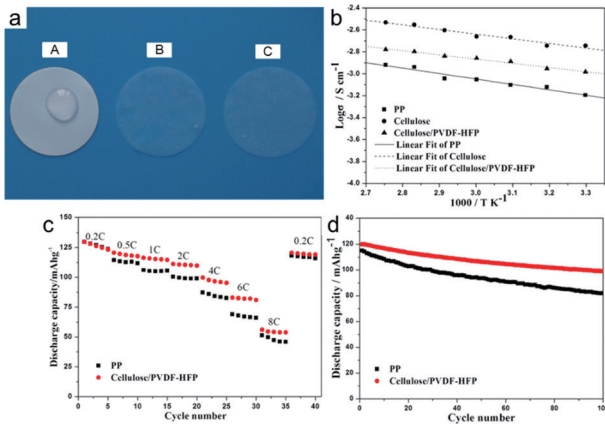


Figure 14. 폴리프로필렌(PP) 분리막(A), 셀룰로스 부직포 분리막(B), 및 셀룰로스/PVDF-HFP 복합 부직포 분리막(C)에 대한 액체 전해질의 (a)젖음성 및 (b)이온전도도, (c)폴리프로필렌(PP) 분리막과 셀룰로스/PVDF-HFP 복합 부직포 분리막의 율속 특성 및 (d)방전 용량 비교[34].

고성능 분리막을 위해, 최근 셀룰로스를 활용하여 높은 내열성, 난연성 등으로 지속가능한 flame-retardant and thermal resistant cellulose-based composite nonwoven separator (FCCN) 분리막이 개발되었다[35]. Vacuum-assisted filtration을 통해 제작된 FCCN분리막은 120 °C에서 상업적으로 이용되는 PP 분리막에 비해 사이클 성능 및 충·방전에서 뛰어난 성능을 보였다. FCCN의 개발은 기존의 상업용 분리막과 비교하여 우수한 기계적 강도, 내열성, 난연성, 계면 안정성, 전해액 흡수율 및 이온전도도를 나타낸 사례이다.

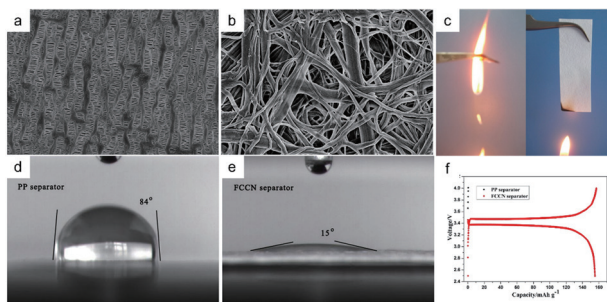


Figure 15. 상용 폴리프로필렌(PP) 분리막과 제작된 FCCN 분리막의 (a, b)SEM 이미지와 (c)연소 거동, (d, e)접촉각, 및 (f)120 °C에서 LiFePO₄/Li 셀의 충·방전 곡선[35].

3. 결론

셀룰로스는 생분해성이 높고 친환경적인 특성과 함께 우수한 기계적 특성, 열 안정성 등의 장점으로 산업뿐만 아니라, 학

제적으로 많은 관심을 받고 있다. 또한, 셀룰로스는 화학, 기계적 개질 공정으로 표면에 친수성을 부여하거나, nano-scale로 분리하여 기존 bulk-scale에서 갖지 못하는 특성을 획득하기 위해 나노 셀룰로스를 제작하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 이러한 나노 셀룰로스는 기존 섬유 및 부직포 제작 기술로 다양하게 재조립 될 수 있고, 이때 제작된 멤브레인은 높은 기계적 물성, 친수성, 기공도가 높다는 장점으로 배터리 분리막으로서 많은 활용이 되고 있다.

셀룰로스 기반의 분리막은 기존 석유기반의 상업용 고분자 분리막이 가지지 못하는 뛰어난 열적 안정성 및 젖음성 등으로 인해 수많은 연구들이 이루어지고 있지만, 상업용 고분자에 비해 높은 생산비용 및 낮은 생산성과 같은 개선점이 남아 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 섬유학계 뿐 만이 아닌 재료학, 화학공학 등의 다방면적인 학계 간 협동 연구가 진행되고 있다. 사회, 정치, 산업적으로 이산화탄소 저감을 통한 환경 보호 및 탄소중립을 실현하려는 움직임과 석유기반 화학소재의 폐기 시 다량의 이산화탄소를 발생시키는 문제점 등으로 인해 셀룰로스와 같은 바이오매스의 활용이 증가하고 있고, 그로 인한 시장의 확대가 전망되는 가운데 국내에서도 이에 대한 기술확보가 중요할 것으로 판단된다.

참고문헌

- Lee, H., Yanilmaz, M., Toprakci, O., Fu, K., Zhang, X., A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 7(12), 3857-3886 (2014).
- Li, S., Zhu, W., Tang, Q., Huang, Z., Yu, P., Gui, X., Tu, Y., Mini review on cellulose-based composite separators for lithium-ion batteries: recent progress and perspectives. *Energy & Fuels*, 35(16), 12938-12947 (2021).
- Sheng, J., Tong, S., He, Z., Yang, R., Recent developments of cellulose materials for lithium-ion battery separators. *Cellulose*, 24, 4103-4122 (2017).
- Chun, S. J., Choi, E. S., Lee, E. H., Kim, J. H., Lee, S. Y., Lee, S. Y., Eco-friendly cellulose nanofiber paper-derived separator membranes featuring tunable nanoporous network channels for lithium-ion batteries. *Journal of materials chemistry*, 22(32), 16618-16626 (2012).

5. Zhang, H., Wang, X., Liang, Y., Preparation and characterization of a Lithium-ion battery separator from cellulose nanofibers. *Heliyon*, 1(2), e00032 (2015).
6. Miyashiro, D., Hamano, R., Umemura, K., A review of applications using mixed materials of cellulose, nanocellulose and carbon nanotubes. *Nanomaterials*, 10(2), 186 (2020).
7. Lizundia, E., Costa, C. M., Alves, R., Lanceros-Méndez, S., Cellulose and its derivatives for lithium ion battery separators: A review on the processing methods and properties. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 1, 100001 (2020).
8. Qing, Y., Sabo, R., Zhu, J. Y., Agarwal, U., Cai, Z., Wu, Y., A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydrate polymers*, 97(1), 226–234 (2013).
9. Shojaeiarani, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S., Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites Part C: Open Access*, 5, 100164 (2021).
10. Lu, Q., Lu, L., Li, Y., Yan, Y., Fang, Z., Chen, X., Huang, B., High-yield synthesis of functionalized cellulose nanocrystals for nano-biocomposites. *ACS Applied Nano Materials*, 2(4), 2036–2043 (2019).
11. Lizundia, E., Goikuria, U., Vilas, J. L., Cristofaro, F., Bruni, G., Fortunati, E., Torre, L., Metal nanoparticles embedded in cellulose nanocrystal based films: material properties and post-use analysis. *Biomacromolecules*, 19(7), 2618–2628 (2018).
12. Pandit, A., Kumar, R., A review on production, characterization and application of bacterial cellulose and its biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(9), 2738–2755 (2021).
13. Ahmed, J., Gultekinoglu, M., Edirisinghe, M., Bacterial cellulose micro-nano fibres for wound healing applications. *Biotechnology advances*, 41, 107549 (2020).
14. Torres, F. G., Commeaux, S., Troncoso, O. P., Biocompatibility of bacterial cellulose based biomaterials. *Journal of functional biomaterials*, 3(4), 864–878 (2012).
15. Siemann, U., Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. In: *Scattering methods and the properties of polymer materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 1–14 (2005).
16. Pageau, L., Sourirajan, S., Improvement of porous cellulose acetate reverse osmosis membranes by change of casting conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 16(12), 3185–3206 (1972).
17. Sayyar, S., Officer, D. L., Wallace, G. G., Fabrication of 3D structures from graphene-based biocomposites. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(19), 3462–3482 (2017).
18. Howatt, G. N., Breckenridge, R. G., Brownlow, J. M., Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *Journal of the American Ceramic Society*, 30(8), 237–242 (1947).
19. Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindstrom, T., Nishino, T., Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules*, 9(6), 1579–1585 (2008).
20. Sehaqui, H., Liu, A., Zhou, Q., Berglund, L. A., Fast preparation procedure for large, flat cellulose and cellulose/inorganic nanopaper structures. *Biomacromolecules*, 11(9), 2195–2198 (2010).
21. Bai, S., Kim, B., Kim, C., Tamwattana, O., Park, H., Kim, J., Kang, K., Permselective metal-organic framework gel membrane enables long-life cycling of rechargeable organic batteries. *Nature Nanotechnology*, 16(1), 77–84 (2021).
22. Lizundia, E., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., Fernández, E., Robles-Hernandez, B., de la Fuente, M. R., León, L. M., Cu-coated cellulose nanopaper for green and low-cost electronics. *Cellulose*, 23, 1997–2010 (2016).
23. Latorrata, S., Cristiani, C., Basso Peressut, A., Brambilla, L., Bellotto, M., Dotelli, G., Ramis, G., Reduced graphene oxide membranes as potential self-assembling filter for wastewater treatment. *Minerals*, 11(1), 15 (2020).
24. Stropnik, C., Germic, L., Zerjal, B., Morphology variety and formation mechanisms of polymeric membranes prepared by wet phase inversion. *Journal of applied polymer science*, 61(10), 1821–1830 (1996).
25. Tree, D. R., Iwama, T., Delaney, K. T., Lee, J.,

- Fredrickson, G. H., Marangoni flows during nonsolvent induced phase separation. *ACS Macro Letters*, 7(5), 582–586 (2018).
26. Deimede, V., Elmasides, C., Separators for lithium-ion batteries: a review on the production processes and recent developments. *Energy technology*, 3(5), 453–468 (2015).
 27. Li, H., Zhang, H., Hu, J. J., Wang, G. F., Cui, J. Q., Zhang, Y. F., Zhen, Q., Facile preparation of hydrophobic PLA/PBE micro-nanofiber fabrics via the melt-blown process for high-efficacy oil/water separation. *Polymers*, 14(9), 1667 (2022).
 28. Kuk, E., Ha, Y. M., Yu, J., Im, I. T., Kim, Y., Jung, Y. C., Robust and Flexible Polyurethane Composite Nanofibers Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes Produced by Solution Blow Spinning. *Macromolecular Materials and Engineering*, 301(4), 364–370 (2016).
 29. Ryu, H. S., Park, J. S., 전기방사 조건에 따른 나노섬유상의 구조 및 응용. *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, 29(1), 71–80 (2018).
 30. Correa, D.S., Mercante, L.A., Schneider, R., Facure, M.H.M., Locilento, D.A., (2019). Composite Nanofibers for Removing Water Pollutants: Fabrication Techniques. In: Martínez, L., Kharissova, O., Kharisov, B. (eds) *Handbook of Ecomaterials*. Springer, Cham.
 31. Jiang, F., Yin, L., Yu, Q., Zhong, C., Zhang, J., Bacterial cellulose nanofibrous membrane as thermal stable separator for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 279, 21–27 (2015).
 32. Pavlin, N., Hribernik, S., Kapun, G., Talian, S. D., Njel, C., Dedryvère, R., Dominko, R., The role of cellulose based separator in lithium sulfur batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3), A5237 (2018).
 33. Goncalves, R., Lizundia, E., Silva, M. M., Costa, C. M., Lanceros-Méndez, S., Mesoporous cellulose nanocrystal membranes as battery separators for environmentally safer lithium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 2(5), 3749–3761 (2019).
 34. Zhang, J., Liu, Z., Kong, Q., Zhang, C., Pang, S., Yue, L., Cui, G., Renewable and superior thermal-resistant cellulose-based composite nonwoven as lithium-ion battery separator. *ACS applied materials & interfaces*, 5(1), 128–134 (2013).
 35. Zhang, J., Yue, L., Kong, Q., Liu, Z., Zhou, X., Zhang, C., Chen, L., Sustainable, heat-resistant and flame-retardant cellulose-based composite separator for high-performance lithium ion battery. *Scientific reports*, 4(1), 3935 (2014).