

초임계 이산화탄소 유체를 이용한 결정성/무정형 폴리에테르 전해질의 이온전도특성 연구

곽근호[†] · Y. Tominaga · S. Asai · M. Sumita · 홍성권^{*}

동경공업대학 물질과학과, *충남대학교 고분자공학과
(2002년 7월 12일 접수, 2002년 10월 9일 채택)

Characterization of Ion-conductive Behaviors for Crystalline/Amorphous Solid Polyether Electrolytes Using Supercritical CO₂ Fluid

Gun-Ho Kwak[†], Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, and Sung-Kwon Hong^{*}

*Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1 Ookayama, Meguro-Ku, Tokyo 152-8552, Japan*

**Department of Polymer Science and Engineering,
Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea*

[†]e-mail: ghkwak@mbox.op.titech.ac.jp

(Received July 12, 2002; accepted October 9, 2002)

요약: 결정성 및 무정형 고분자 전해질의 이온전도 거동에 미치는 초임계 이산화탄소 (scCO₂) 유체의 영향에 대해 조사하였다. 본 연구는 폴리에테르 전해질의 이온전도도 향상에 관한 새로운 개념의 접근 방법이다. scCO₂ 처리결과, 결정성 PEO 전해질의 경우 실온에서 100배 이상의, 무정형 PMEО 전해질은 90 °C에서 30배 가까운 이온전도도의 상승을 나타내었다. 이는 고분자 매트릭스 내부로 CO₂ 분자가 침투함으로써 이온 분산효과로 캐리어 이온의 수를 증가시키고 가소화 효과로 인해 유리전이온도를 저하시켜 이온이동도를 향상시킨 결과이다.

ABSTRACT: The effect of the supercritical carbon dioxide(scCO₂) on ion-conductive behaviors for polyether electrolytes based on both poly(ethylene oxide) (PEO) and poly [oligo(oxyethylene glycol) methacrylate] (PMEО) with lithium triflate, LiCF₃SO₃, has been investigated. In particular, the present research is a new concept for improving the ionic conductivity of polyether electrolytes. The maximum ionic conductivity (σ_{max}) at room temperature of the PEO electrolyte was more than 100 times higher, and the σ_{max} at 90 °C of the PMEО electrolyte was 30 times improved by the scCO₂ treatment, respectively. It was revealed that the penetration of CO₂ molecules into the polymer matrix causes the increase of carrier ions by ion-dispersion effect and the decrease of glass transition temperature (T_g) by plasticizing effect that results in the improvement of the ion transport behaviors.

Keywords: poly(ethylene oxide), poly [oligo (oxyethylene glycol) methacrylate], supercritical CO₂, ionic conductivity, Raman spectroscopy.

서 론

다양한 에너지 디바이스 및 생체세포의 활동에 있어서 이온전송에 기반을 둔 정보 또는 에너지 전달특성은, 현대 IT산업의 다각화에 의한 전자기기류의 발달과 함께 전자, 통신, 생명공학 분야의 고기능화 및 소형경량화에 있어서 많은 관심이 집중되어 왔다. 특히 이차전지분야에서는 디바이스의 고출력화와 함께 차세대 에너지산업을 목표로 유연성, 고안전성, 높은 에너지밀도 등의 특성을 지닌 고분자 신소재의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

폴리에틸렌 옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO] 등의 폴리에테르로 대표되는 고분자 고체전해질의 이온성(ionic) 재료로서의 연구는 1970년대 Wright와 Armand² 등의 연구이후 수많은 종류의 유도체 합성,^{3,4} 가소제 또는 유/무기 충전제의 도입,⁵⁻⁸ 블렌드,⁹⁻¹¹ 공중합 및 벌크한 측쇄기의 도입,¹²⁻¹⁵ 폴리에테르-금속염의 하이브리드화,^{16,17} 그리고 최근에는 불활성인 이온성 액체의 도입¹⁸ 등 이온전도성을 향상시키기 위한 다양한 연구들이 시도되고 있다. 고분자 고체전해질은 무기계 전해질에서는 발현 불가능한 재료물성을 지니고 있으므로 앞서 언급한 휴대용 전원으로서의 고분자전지 외에도 이온센서, 연료전지, 표시소자, 바이오 셀, 커패시터, 우주항공, 약물전달시스템 등 다양한 분야로의 응용이 기대되고 있다.¹⁹⁻²²

한편, 초임계 유체는 임계압력(P_c)과 임계온도(T_c)를 넘어선 고체, 액체, 기체 다음으로 이어지는 제4의 물질상태로 알려져 있다. 액체와 기체의 중간적인 물리적 특성을 보이는데, 기체에 비해 높은 밀도와 액체보다 낮은 점도, 그리고 월등한 확산성 등으로 인하여 탁월한 물질전달 특성 및 가소성을 지닌다.²³ 특히 이러한 일련의 열역학적 또는 전달특성 제어가 다양한 압력 및 온도변화에 의해 가능하다.²⁴ 이러한 유체중에서도 이산화탄소는 비교적 온화한 조건에서 임계상태($P_c=7.4$ MPa, $T_c=31$ °C)에 도달하며 풍부한 공급원 및 환경적 안정성, 경제성 등의 이유로 인해 종래의 추출, 분리용 촉매로서 뿐만 아니라 근래에는 고분자합성이나 발포, 미립자형성, 결정화촉진 등의 고분자가공에 사용될 수 있는 반응촉매로서, 그리고 처리 후 반응용매가 남지 않기 때문에 염색가공 및 반도체 기판의 세정공정에도 그 응용이 기대되고 있

다.²⁵⁻²⁸

본 연구에서는 종래 PEO계 고분자 전해질의 높은 결정성으로 인한 낮은 상온 이온전도도를 개선하고 에너지밀도를 향상시키기 위해, 고분자재료에 대한 가소제 효과로 유리전이온도(T_g)를 저하시키는 초임계 유체에 주목하고 이온전도도에 큰 영향을 미치는 고분자사슬의 운동성, 해리이온의 용존상태 및 착체구조의 분석, 이온전도거동 등을 검토함으로써 초임계 이산화탄소(scCO₂) 유체가 이온전도성에 미치는 영향을 결정성과 무정형 고분자 전해질로 나누어 고찰하였다.

실 험

결정성/무정형 고분자 전해질의 제조 및 scCO₂ 처리. 결정성 PEO (M_w : 500000, Wako Chemical Co.)의 경우, 아세톤 용액에 각각의 함량비별로 알칼리 금속염(lithium trifluoromethane sulfonate, LiCF₃SO₃, Aldrich Co.)과 PEO를 혼합해서 진공 건조(80 °C, 24 h)시킨 후 핫프레스(80 °C, 20 MPa, 10 min)에서 1 mm 두께의 PEO-Li염 복합체 필름(PEO_x-LiCF₃SO₃, x: 한 개의 Li 양이온에 대한 oxyethylene (OE) 반복 단위의 수, x=40~3, [Li⁺]/[OE]×100= 2.5~33.3 mol%)을 제조한 후, 다시 진공 건조(80 °C, 24 h)시켰다. scCO₂ 처리는 전송펌프(SCF-Get), 자동압력 조절기(SCF-Bpg), 그리고 스테인레스(SUS)-니켈 합금(Hastelly) 고압 반응기(80 mL) 등으로 구성된 scCO₂ 추출 시스템(JASCO Co.)을 사용하였다(Figure 1). 제작된 시편을 고압 반응용기에 넣고 전송펌프를 통해 10 mL/min의 속

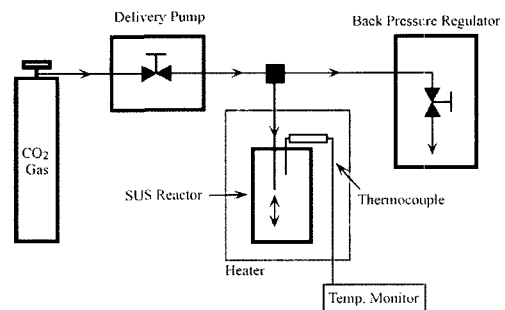


Figure 1. Schematic of experimental scCO₂ treatment setup.

도로 CO₂ 가스를 전송시킨 후, 100 °C, 20 MPa의 조건하에서 30분 동안 처리하였다. 처리 후, 반응기를 액체질소에 넣어 30 °C이하로 급랭시킨 후 잔류 CO₂ 가스를 배출시켰다. 처리된 시편은 매트릭스 내의 잔류 CO₂ 분자를 제거하기 위해서 30 °C에서 24시간 진공건조시켰다.

한편 무정형 시편의 경우, oligo (oxyethylene glycol) methacrylate, (CH₂=C(CH₃)-COO-(CH₂CH₂O)₈-H, MEO, NOF Co.) 단량체에 LiCF₃SO₃염 및 1.0 mol%의 AIBN 라디칼 개시제를 첨가하여 PMEO-Li염 복합체 필름 (PMEO_x-LiCF₃SO₃, x=40~5, [Li⁺]/[OE] × 100 = 2.5~20 mol%)을 제작한 후, 30 °C에서 24시간 진공건조시켰다. 제작된 시편은 같은 scCO₂ 시스템에서 이온전도도에 미치는 처리온도와 압력의 영향을 조사하기 위해서 각각 40, 60, 80 °C의 온도 조건과 5, 10, 15, 20 MPa 등의 압력 조건하에서 30분 동안 처리하였다.

측 정. 이온전도도는 4192A LF Impedance Analyzer (Hewlett-Packard)를 이용하여 100 Hz에서 13 MHz의 주파수 범위에서, 2.0 °C/min의 승온속도로 30 °C에서 100 °C까지 complex 임피던스 방법에 의해 측정하였다. 열적 특성은 differential scanning calorimetry (DSC)를 사용하여 측정하였으며 TA-50WS가 부착된 Shimadzu사의 DSC-50으로 질소 기체 분위기하에서 측정하였다. 측정범위는 -100 °C에서 200 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온시키면서 T_g, 용점 (T_m), 그리고 용해엔탈피 (ΔH_m) 등을 측정하였다. scCO₂ 처리 전후 고분자 전해질내 triflate 음이온, CF₃SO₃⁻의 이온상태변화를 측정하기 위해 FT-Raman 분광법을 사용하였다. FT-Raman 실험은 파장이 1.064 μm인 Nd : YAG 레이저를 광원으로 사용하였으며 라만 모듈 frequency-response 분석기를 갖춘 JASCO사의 RFT-800 FT-Raman 분광기를 이용하였다.

결과 및 고찰

이온전도도 및 열적 특성. 결정성 고분자 PEO의 scCO₂ 처리 전후 이온전도도의 온도 의존성을 Figure 2에 나타내었다. Li염 농도가 낮은 계의 경우 (x=40), scCO₂처리에 의해 저온영역에서의 이온전도도가 큰

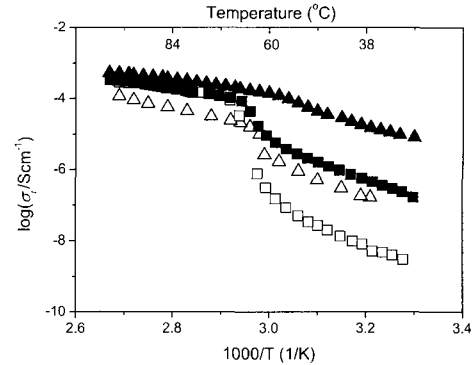


Figure 2. Temperature dependence of the ionic conductivity for the original PEO_x-LiCF₃SO₃ (□:x=40, △:x=7) and the scCO₂ treated samples (■:x=40, ▲:x=7).

폭으로 상승했음을 알 수 있다. 반면 PEO 결정상의 용융점에 기초한 상전이점 이상의 온도 범위에서는 이온전도도의 상승효과는 보이지 않았다. 한편, Li염 농도가 높은 계의 경우 (x=7), 넓은 온도 범위에서 이온전도도의 향상을 보였으며 40 °C에서는 미처리 시료에 비해 100배 가까운 증가를 나타냈다. 특히 미처리 시료의 상전이점은 scCO₂처리에 의해 저온측으로 이동하였으며 전이폭도 감소하였다.

40 °C에서의 이온전도도 및 T_g의 Li염 농도의존성을 Figure 3에 도시하였다. 미처리 시료의 경우 10 mol%의 염농도에서 최대치의 이온전도도 (σ_{max})를 보였으며, scCO₂처리시료는 전체적인 염농도 범위에서 이온전도도의 향상을 나타내었다. 이는 Figure 3에 나타난 바와 같이 초임계유체의 가소화 효과로 인한 T_g 저하로 이온을 운반하는 고분자사슬의 운동성이 증가된 결과로 볼 수 있다. 특히 σ_{max}를 나타내는 Li염 농도범위는 scCO₂처리에 의해 15 mol% 부근의 고농도쪽으로 이동한 것을 알 수 있는데, 이는 PEO속에 용해되어 있는 이온종들에 대한 용존상태의 변화를 나타내준다. 따라서, 이온전도도의 향상은 고분자사슬의 가소화 효과 외에, PEO 매트릭스 내 LiCF₃SO₃의 용해성 혹은 분산성이 scCO₂처리에 의해 촉진되어 보다 많은 캐리어이온이 생성되었기 때문이라고 사료된다. 이에 대한 상세한 고찰은 라만 분석을 통해서 행하였다.

scCO₂처리에 의한 시료의 열적 특성변화는 DSC를

통해서 측정하였으며 그 결과를 Figure 4 및 Table 1에 정리하였다. 이 Table에서 시편의 숫자는 OE와 Li 이온의 비를, T_{m1} 과 ΔH_{m1} 은 결정성 PEO의 용융과 관계된 인자를, T_{m2} 및 ΔH_{m2} 는 결정성 PEO-Li염 복합체와 관계된 인자를 각각 나타내고 있다. Table 1에서 보듯이 처리 시료의 T_{m1} 이 미처리 시료에 비해 낮은 값을 보임을 알 수 있는데, 이는 고분자 사슬의 운동성저하를 초래하는, 매트릭스 내의 OE와 해리된 이온 간의 분자 간 배위결합이 $scCO_2$ 처리에 의해 약해져 결과적으로 고분자 분절운동의 향상을 가져온 결과 낮은 T_g 와 용융을 나타낸 것으로 사료된다.²⁹ ΔH_{m1} 은 염농도가 증가함에 따라 감소하였으며 $scCO_2$ 처리에 의한 변화는 보이지 않았다. 이미 보고된 바와 같이³⁰ 결정성 PEO-Li염 복합체에 기인한 상전이는 100 °C 이상의 고온 영역에서 관찰되었으

며, T_{m2} 및 ΔH_{m2} 모두 염농도의 증가와 함께 큰 폭으로 증가하였으나 $scCO_2$ 처리에 의한 효과는 나타나지 않았다.

무정형 고분자 PMEO의 이온전도도에 미치는 $scCO_2$ 처리온도 및 압력의 영향을 Figure 5에 도시하였다. 그림에서 보듯이 처리조건의 변화가 이온전도거동에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었으며, 본 폴리에테르 전해질의 경우 σ_{max} 를 나타내는 최적의 처리조건 (40 °C, 10 MPa)이 존재함을 알 수 있었다. 이는 침투된 CO_2 분자가 고분자 매트릭스의 T_g 를 낮추며 에테르 산소-이온 상호작용에 기초한 로컬구조에 영향을 미치기 때문인 것으로 사료된다. 또한 초임계 조건에서 고분자사슬의 운동성 증가를 유발하는 이러한 효과는 보다 정렬된 사슬 재배열로 인해 이온전달에 보다 유리한 이동통로를 제공해 주기 때문인 것으로 볼 수 있다.³¹ 이러한 현상은 CO_2 분자와 고분자

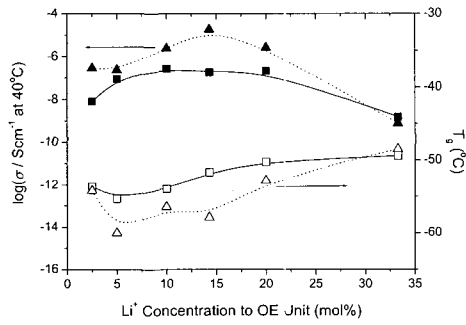


Figure 3. The effect of salt concentration on the ionic conductivity at 40 °C and T_g for the original PEO-LiCF₃SO₃ (■, □) and the $scCO_2$ treated samples (▲, △).

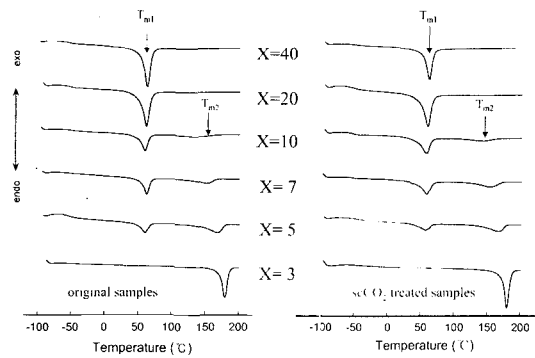


Figure 4. DSC thermograms of the original and the $scCO_2$ treated samples (PEO-LiCF₃SO₃).

Table 1. Thermal Properties of Original PEO_x-LiCF₃SO₃ and $scCO_2$ Treated Samples (T_m : melting point, ΔH_m : heat of fusion)

sample (x)	T_m (°C)		ΔH_m (kJ/mol)		ΔH_m (kJ/mol)		ΔH_m (kJ/mol)	
	original	$scCO_2$	original	$scCO_2$	original	$scCO_2$	original	$scCO_2$
PEO	56.2	55.8	-	-	7.5	7.0	-	-
40	52.0	51.7	-	-	5.7	6.2	-	-
20	49.0	45.6	-	-	5.3	5.3	-	-
10	49.9	41.3	109.4	110.4	3.0	3.0	0.8	0.7
7	53.5	44.9	125.1	127.2	2.5	2.2	1.6	1.3
5	47.8	39.5	139.5	138.7	1.5	1.0	2.5	2.1
3	-	-	167.4	172.3	-	-	4.0	4.1

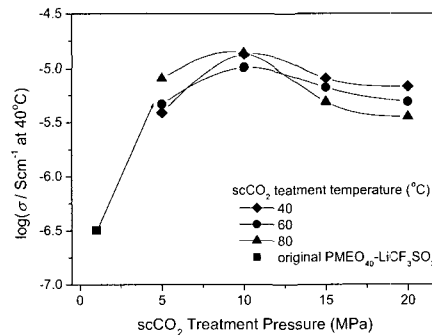


Figure 5. The effect of the treatment condition on the ionic conductivity at 40 °C for the original PMEO₄₀-LiCF₃SO₃ (■) and the $scCO_2$ treated samples (treatment temperature, 40 °C; ◆, 60 °C; ●, 80 °C; ▲).

사슬에 존재하는 에테르 혹은 카르보닐기 같은 극성 원자단 간의 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 있다.³²

90 °C에서의 이온전도도 및 T_g 변화에 영향을 미치는 Li염 농도의 영향을 scCO₂처리 전후의 시료로 나누어 Figure 6에 나타내었다. 일반적으로 고분자 매트릭스 내 염농도의 증가는 에테르 산소와 해리된 이온 간의 분자 간 또는 분자내의 고분자 배위결합을 형성하게 되어 고분자사슬의 결정화를 유도하는 가교제 역할을 하게 된다.^{29,33} 적절한 염농도 이상에서 이러한 효과는 분절운동성을 저하시키고 결국 T_g 를 상승시키는 결과를 나타내 이온전도도의 감소를 유발한다. 본 실험에서는 처리전후의 양쪽 시료 모두 10 mol%의 염농도에서 σ_{max} 를 보였으며, 처리 시료의 이온전도도 상승효과는 20 mol%의 고농도범위에서 높게 나타났다. 이는 scCO₂처리로 인해 PMEO내 Li염의 해리도가 촉진되었음을 알 수 있으며, 나아가 PMEO-Li염 복합체에 대해 가소화 효과뿐만 아니라 이온집합체에 대한 분산효과도 있음을 알 수 있다.

scCO₂처리로 인한 이러한 일련의 이온전도도 향상효과가 일회성에 그치지 않고 장기간에 걸친 전기화학적 안정성이 있는지 확인하기 위해 이온전도도의 시간안정성에 대해 측정하고 Figure 7에 도시하였다. 이에 대해서는 전해질의 형태학적 특성변화, 산화안정성, 초임계유체내의 이온전달 메카니즘, 그리고 CO₂ 분자의 역할에 대한 보다 상세한 논의가 선행되어야 하겠지만, 본 실험에서는 초임계유체 처리전후 시료

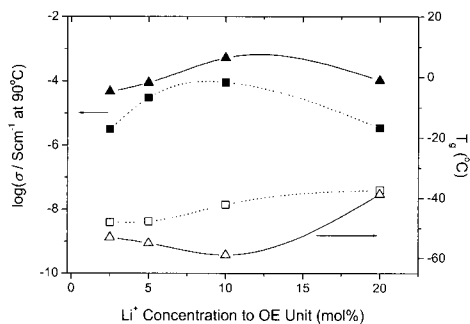


Figure 6. The effect of salt concentration on the ionic conductivity at 90 °C and T_g for the original PMEO-LiCF₃SO₃ (■, □) and the scCO₂ treated samples (▲, △).

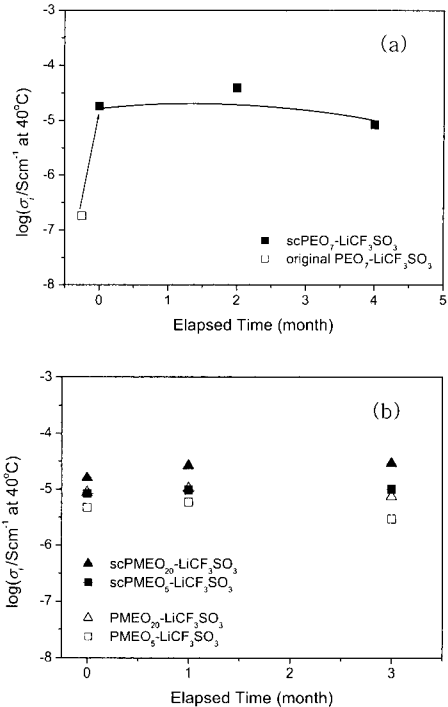


Figure 7. Time-dependence of the ionic conductivity at 40 °C for PEO-LiCF₃SO₃ (a) and PMEO-LiCF₃SO₃ (b).

에 대해 이온전도도의 시간의존성을 측정하였다. 실험결과, 결정성 및 무정형 시료 모두 3개월에서 4개월에 걸쳐 이온전도도의 안정성을 보여주었다.

라만 분광분석. 라만 분광분석은 이온전달 고분자내의 자유이온 (free ion), 이온쌍 (ion pair), 그리고 이온집합체 (aggregate ion) 등의 상대적인 정량분석에 유용하게 응용되어 왔다. 특히, CF₃SO₃ (triflate) 음이온의 분자 간 모드 중에서 SO₃ 대칭 신축운동 ν_s (SO₃) 과 CF₃의 대칭 변형운동 δ_s (CF₃) 등이 triflate를 함유한 폴리에테르 전해질내의 이온상태를 분석하는데 널리 사용되고 있다.^{34,35} 본 실험에서는 ν_s (SO₃) 모드의 거동에 초점을 맞추어 scCO₂처리 전후 이온상태의 변화에 대한 정량분석을 행하였다.

Figure 8에 미처리 시료인 PMEO₁₀-LiCF₃SO₃와 scCO₂처리 시료에 대한 ν_s (SO₃) 모드의 라만 스펙트럼을 각각 나타내었다. 이 스펙트럼에서 주성분을 차지하고 있는 1032 cm⁻¹ 부근의 ν_s (SO₃) 모드는 자유이온을, 1042와 1052 cm⁻¹에서 관측되는 흡수피

크는 이온쌍과 이온집합체를 각각 의미한다.³⁶ 피크의 분해면적을 통한 정량분석 결과를 Table 2에 정리하였는데, 처리시료의 경우 이온쌍과 이온 집합체의 면적이 감소한 것을 알 수 있었으며 반면에 자유이온의 분율은 상대적으로 증가하였다. 폴리에테르 전해질에서 이온쌍이나 이온 집합체의 존재는 이온전달을 제한하는 중요한 인자라는 것은 널리 알려져 있는 사실

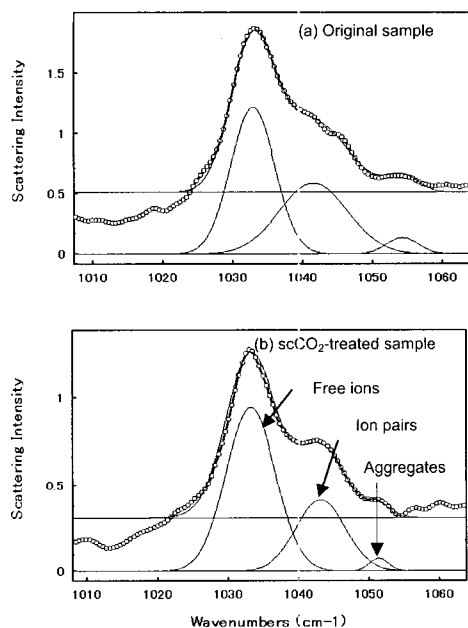


Figure 8. Raman spectra of the original and scCO₂ treated samples: (a) original PMEO_x-LiCF₃SO₃ and (b) scPMEO_x-LiCF₃SO₃ (x=10, treatment condition: 40 °C, 10 MPa).

Table 2. The Fraction Data of Each Peak due to Free Ions, Ion Pairs, and Aggregate Ions in the Original PMEO_x-LiCF₃SO₃ (x=40, 20, 10, 5) and scCO₂ Treated Samples (treatment condition: 40 °C, 10 MPa)

sample (x)	aggregate ions (1052 cm ⁻¹)		ion pairs (1042 cm ⁻¹)		free ions (1032 cm ⁻¹)	
	original	scCO ₂ (%)	original	scCO ₂ (%)	original	scCO ₂ (%)
40	9	3	35	32	56	65
20	11	4	24	25	65	71
10	15	10	40	14	45	76
5	25	21	38	35	37	44

*Relative peak area is obtained by dividing the percent area for a specific peak from the total area of all peaks(The fitting error is within 5 %).

이기 때문에,^{33, 37} 초임계유체의 처리로 인해 이러한 인자들의 상대적인 분율이 큰 폭으로 감소하였다는 것은 주지할 만한 사실이며, 앞서 기술한 Figure 6을 통해서도 이온전도도의 상승효과를 확인할 수 있었다. 특히 scCO₂처리에 의한 T_g의 저하는, CO₂ 분자의 침투로 인해 이온쌍이나 이온 집합체 분율의 감소가 의미하듯이 이온-고분자 간 배위결합으로 가교제 역할을 하고 있는 복합체의 상호작용력 감소 등의 이온분리 촉진의 결과라고 사료된다.^{38,39} 이는 앞서도 언급했듯이 PMEO-Li염 복합체 시스템에 침투된 CO₂ 분자는 전자 수용체 (Lewis acid)로서, triflate 음이온이나 에테르 사슬은 전자 공여체 (Lewis base)로서 상호작용했을 것으로 사료된다.³² 결과적으로 고분자 전해질의 scCO₂처리는 이온의 분산성 및 T_g 저하에 효과적이며 이온전도도 향상에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 우수한 확산성, 가소성 및 물질전달 특성을 지닌 초임계 이산화탄소 유체가 고분자 전해질의 이온이동 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. scCO₂ 처리에 의해 고분자량의 결정성 PEO-LiCF₃SO₃ 전해질의 경우 최대 100배에 가까운 이온전도도의 향상을 나타내었다. 열적 특성 분석결과 처리시료는 용점의 저하와 함께 유리전이온도가 감소했으며, σ_{max}를 나타내는 Li염 농도는 10에서 15 mol%로 이동하였다. 한편, 무정형 PMEO-LiCF₃SO₃ 전해질은 10배 정도의 이온전도도 향상을 보였으며, 특히 PMEO₅-LiCF₃SO₃의 경우 90 °C에서 최고 30배 가까운 이온전도도의 향상을 나타내었다. PMEO 전해질의 경우 σ_{max}를 나타내는 최적의 처리 조건(40 °C, 10 MPa)이 있음을 알 수 있었으며, 라만 분석결과 고분자 매트릭스로 침투된 CO₂ 분자가 염의 분산성을 향상시켜 캐리어 이온수를 증가시키고 유리전이온도를 감소시켜 이온전도도 향상에 큰 영향을 미쳤음을 알 수 있었다. 또한 수개월에 걸친 시간의존성 이온전도도 측정으로 전기화학적 안정성에 대해서도 검토하였다.

참고 문헌

1. P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975).

2. M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. T. Duclot, "Fast Ion Transport in Solids", eds. by P. Vashita, J. N. Mundy, and G. K. Shennoy, p. 131, North-Holland, Amsterdam, 1979.
3. S. Sylla, J. Y. Sanchez, and M. Armand, *Electrochim. Acta*, **37**, 1699 (1992).
4. M. A. Ratner and D. F. Shriver, *Chem. Rev.*, **88**, 109 (1988).
5. G. Eggert and J. Heitbaum, *Electrochem. Acta*, **31**, 1443 (1986).
6. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
7. Y. J. Lee and B. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **22**, 765 (1998).
8. K. M. Kim, N. G. Park, K. S. Ryu, and S. H. Chang, *Polymer*, **43**, 3951 (2002).
9. D. W. Kim, J. K. Park, H. W. Rhee, and H. D. Kim, *Polym. J.*, **26**, 993 (1994).
10. Y. G. Lee and J. K. Park, *J. Power Sources*, **97-98**, 616 (2001).
11. S. M. Jun, S. I. Moon, W. S. Kim, and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **22**, 275 (1998).
12. J. R. Craven, R. H. Mobbs, C. Booth, and J. R. M. Giles, *Makromol. Chem. Rapid Comm.*, **7**, 81 (1986).
13. K. Xu and C.A. Angell, *Electrochim. Acta*, **40**, 2401 (1995).
14. M. J. Fasolka and A. M. Mayes, *Ann. Rev. Mat. Res.*, **31**, 323 (2001).
15. H. R. Allcock and W. E. Krause, *Macromolecules*, **30**, 5683 (1997).
16. Y. Tominaga, K. Ito, and H. Ohno, *Polymer*, **38**, 1949 (1997).
17. A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999).
18. M. Yoshio, T. Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, and T. Kato, *Adv. Mater.*, **14**, 351 (2002).
19. F. M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes", VCH, New York, 1991.
20. P. G. Bruce and C. A. Vincent, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 3187 (1993).
21. B. Scrosati, J. R. MacCallum, and C. A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews", p. 315, Elsevier, New York, 1989.
22. V. D. Prisyazhnyi, V. I. Lisin, and E. S. Lee, "New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries", eds. by V. Barukov and F. Beck, p. 101, Elsevier, New York, 1996.
23. Y. Arai, T. Sako, and Y. Takebayashi, "Super-Critical Fluids", Springer-Verlag, New York, 2002.
24. M. Poliakov and P. King, *Nature*, **412**, 125 (2001).
25. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994).
26. A. I. Cooper, *J. Mater. Chem.*, **10**, 207 (2000).
27. D. A. Canelas and J. M. DeSimone, *Adv. Polym. Sci.*, **133**, 103 (1997).
28. K. N. Lee, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 8 (2000).
29. P. G. Bruce (Ed.), "Solid State Electrochemistry", Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
30. C. P. Rhodes and R. Frech, *Macromolecules*, **34**, 2660 (2001).
31. Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, and P. G. Bruce, *Nature*, **412**, 520 (2001).
32. Y. T. Sheih, J. H. Su, G. Manivannan, P. H. C. Lee, S. P. Sawan, and W. D. Spall, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 707 (1996).
33. S. K. Kim, Y. K. Kang, H. W. Rhee, and C. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 568 (2001).
34. G. Peterson, P. Jacobsson, and L. M. Torell, *Electrochim. Acta*, **37**, 1495 (1992).
35. R. Frech, W. Huang, and M. A. K. L. Dissanayake, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **369**, 523 (1995).
36. G. Petersen, C. M. Torell, S. Panero, B. Scrosati, C. J. da Silva, and M. Smith, *Solid State Ionics*, **60**, 50 (1993).
37. W. Y. Xu and J. Smid, *Solid State Ionics*, **60**, 133 (1992).
38. Y. Tominaga, Y. Izumi, G. H. Kwak, S. Asai, and M. Sumita, *Mater. Lett.*, **57**, 777 (2002).
39. G. H. Kwak, Y. Tominaga, S. Asai, and M. Sumita, *Electrochim. Acta*, in press.