

Li 이온 포함하는 PEO/PMMA 고분자 전해질의 제조 및 전기화학적 거동

한아름* · 박수진** · 신재섭* · 김 석†

부산대학교 응용화학공학부
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30
*충북대학교 화학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
**인하대학교 화학과
402-701 인천시 남구 용현동 253
(2009년 4월 30일 접수, 2009년 7월 18일 채택)

Preparation and Electrochemical Behaviors of Polymer Electrolyte Based on PEO/PMMA Containing Li Ion

A-Reum Han*, Soo-Jin Park**, Jae-Sup Shin* and Seok Kim†

Dept. of Chemical and Biochemical Engineering, Pusan National University, San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

*Dept. of Chemistry, Chungbuk National Univ., 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu, Cheongju-si, Chungbuk 361-763, Korea

**Dept. of Chemistry, Inha University, 253, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received 30 April 2009; accepted 18 July 2009)

요 약

본 연구는 리튬 이차전지용 고분자 전해질 복합재료에 관한 것으로, 고분자는 poly(ethylene oxide)(PEO)와 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 블렌드를 사용하고, 용매로는 Ethylene carbonate(EC), 그리고 LiClO_4 를 리튬염으로 하는 전해질 복합체 필름을 제조하였으며, PMMA의 함유량에 따른 고분자 전해질의 전기화학적 특성을 관찰하였다. 제조된 고분자 전해질의 결정화도와 이온전도도는 시차주사열량계(DSC)와 주파수반응분석기(FRA)로 분석하였다. 그 결과 PMMA의 함량을 증가시키에 따라서, PEO의 결정 영역이 감소하고 이온전도도가 증가하였다. 또한, PMMA의 함량이 20 wt.% 이상인 경우, 고분자 블렌드필름에서 상분리되는 현상을 관찰하였다. 즉, SEM 분석결과에 의해서, PMMA 주 성분 영역과 PEO 주 성분 영역의 구분이 가능하였다. 고분자 전해질의 이온전도도는 20 wt.% 첨가한 경우 가장 큰 이온전도도를 가지며, 함유량이 20 wt.% 이상에서는 PMMA 상의 증가로 인해 다소 감소된 이온전도도 변화를 나타내었다.

Abstract – A polymer composite electrolyte of a blend of poly(methyl methacrylate)(PMMA) and poly(ethylene oxide) (PEO) as a host polymer, the ethylene carbonate as a solvent, and LiClO_4 as a salt was studied. The crystallinity of the polymer electrolytes was evaluated using differential scanning calorimeter(DSC). The ionic conductivity of the polymer electrolytes was measured by frequency response analyzer(FRA) method. The effect of PEO/PMMA blend ratios on the ionic conduction in these electrolytes was investigated. The electrolyte films showed a phase separation due to immiscibility of the PMMA with the PEO. The PMMA-rich phase and the PEO-rich phase were produced during a film casting. The ionic conductivity of blend electrolyte was dependent on the content of PMMA and showed the highest value at 20 wt.%. However, when PMMA content exceeds 20 wt.%, the ionic conductivity was decreased due to the slow ionic transport through the PMMA-rich phase.

Key words: Ionic Conductivity, Polymer Blend, PMMA, PEO, Lithium Ion

1. 서 론

전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 고성능, 고안전성의 이차 전지에 대한 수요는 점차 증가되어 왔고 특히, 전

기, 전자 제품의 소형 감량화 및 휴대화 추세에 따라 보다 작고 보다 가벼운 에너지 저장장치로서 전 세계는 이차전지의 고용량화를 위해 노력하고 있으며 궁극적으로는 대용량 이차전지로서 전기자동차를 실현하려는 연구까지 대대적으로 기술 개발에 나서고 있다. 이러한 이차 전지 산업에서 현재는 휴대용 전자 기기에 고에너지 밀도를 가지는 리튬 이온 이차 전지가 주로 사용되고 있다. 하지만 리튬이온 전지는 누액, 폭발 위험성 등의 위험이 있기 때문에 이를 위

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: seokkim@pusan.ac.kr

‡이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

해서 안전성을 확보할 수 있는 고체형 고분자 전해질의 개발은 매우 중요한 과제라고 할 수 있다. 고분자 전해질은 에너지 밀도를 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 전지의 안전성이 증대되며, 전해액의 누출을 방지할 수 있어 전지의 신뢰성이 향상되며, 박형의 전지 제작이 용이하다는 장점이 있어 소형 이차 전지와 더불어 전기 자동차용의 고용량 이차전지 등에 응용이 기대되어 차세대 전지로 각광을 받고 있다.

지난 몇 년간 많은 연구가 이루어진 겔 고분자 전해질은 poly(acrylonitrile)(PAN)[1,2], poly(methylmethacrylate)(PMMA)[3,4], poly(vinylidene fluoride)(PVdF)[5,6]와 같은 쌍극자 모멘트를 갖는 고분자 기질 속에 용매와 염이 녹아 들어가 있는 구조이다. 겔 고분자 전해질의 이온전도는 액체상에 있는 이온종의 이동에 의하여 이루어진다. 따라서 이온 전도도는 액체 용매에서의 이온 전도도에 비급하지만, 겔-전해질은 기계적 강도가 약하고 리튬 음극과의 안정성에도 문제가 발생되고, 충/방전 수명에도 한계가 있는 문제점이 있다[1-7].

고체 고분자 전해질은 1973년 P.V. Wright 등에 의하여 발표된 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 고분자의 금속이온 해리에 의한 이온전도도의 발견에서 시작되었으며[8] 지금까지 고체 고분자 전해질에 대한 합성과 전기적 특성에 관한 많은 연구가 활발히 진행되어 왔다[9-12]. 본질적으로 고체 고분자 전해질의 장점으로는 화학적, 전기화학적 안정성이 높고, 특히 고용량의 리튬 금속 전극이 사용 가능하다는 장점이 있다.

그러나 전통적인 PEO 계 고분자 전해질은 상온에서 결정질 구성과 비정질이 혼합되어 있는 이중상(binary phase) 계이며, 또한 결정질상이 매우 느리게 평형화되기 때문에 상온에서 10^{-8} ~ 10^{-7} Scm⁻¹의 낮은 이온전도도와[13] 낮은 lithium transference number로 인해 리튬 이차전지로서의 실용화에 난점으로 제기되고 있다[14-16].

이러한 문제점을 극복하기 위해 Al₂O₃[17,18], TiO₂[19,20], SiO₂ 그리고 세라믹 파우더 등의 무기 산화물 첨가 및 액상의 가소제 첨가 등의 방법[21]들과 PEO의 구조를 변형시키는 방법, 즉 가소제를 첨가하여 고분자 주 사슬의 유연성을 증가시키는 방법[22], 비정질의 고분자 주사슬에 저분자량의 ethylene oxide 결가지를 결합하는 방법[23,24], 망상 구조를 가지는 고분자에 분자량이 낮은 PEO를 고정화시켜 전도도를 향상시키는 방법 등이[25] 연구되었다. 고분자 전해질 개선에 있어서 고분자 블렌드 계는 용이하게 실시할 수 있는 장점을 가지고 있어서 지속적인 연구가 진행되고 있다[26].

최근 본 연구 팀에서는 메조포러스한 기공구조를 갖는 MCM-41[27] 또는 순수 montmorillonite를 유기화한 nanoclay[28] 등 무기 필러를 첨가하여 제조한 고분자 전해질에 대하여 고찰하였다. 본 연구에서는 비정질의 고분자 블렌드의 함량 변화에 따른 고체 고분자 전해질의 이온전도도 변화를 고찰하기 위하여, PMMA를 이용하여 기존의 PEO 고분자 시스템과 블렌딩한 후, LiClO₄ 염을 첨가한 고분자 전해질을 제조하여 PMMA의 첨가량에 따라 결정화도 및 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 고분자 전해질의 구성재료는 PMMA(M_w= 1.2×10^5 , Aldrich), PEO(M_w= 2.0×10^5 , Aldrich), Solid ethylene carbonate

(EC, 98%)를 추가적인 처리 없이 사용하였으며, 용매로 사용된 acetonitrile(ACN)은 Junsei Chemical(Japan)에서 구입하여 사용하였다. 또한 리튬염으로 사용한 lithium perchlorate(LiClO₄, purity > 95%, Aldrich)는 진공조건에서 24시간 건조 후 사용하였다.

2-2. 고분자 전해질의 제조

PEO/PMMA를 ACN으로 용해한 후 여기에 EC를 첨가하여 PEO/PMMA와 EC가 완전히 혼합될 수 있도록 3시간 동안 교반을 시행하였으며, 이때 사용된 EC와 PEO는 0.1:1의 비율로 가하여 사용하였다. EC와 PEO/PMMA가 완전히 혼합된 용액에 LiClO₄를 가하여 1시간 동안 교반을 시행한 후 이를 40°C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolytes, SPE) 필름을 제조하였다.

2-3. 고분자 전해질의 결정화도

PMMA 첨가에 따른 PEO의 결정화도의 변화를 살펴보기 위해 시차주사열량계(DSC, Perkin Elmer DSC6)를 통해 30~300°C 범위로 N₂ 분위기 하에서 10°C/min의 승온 속도로 시행하였다.

2-4. 전기화학적 특성

제조된 SPE의 이온전도도를 측정하기 위하여 교류 임피던스(AC impedance)를 측정하였다. 임피던스 측정은 두 개의 스테인레스 스틸(stainless steel) 전극에 전해질 필름을 샌드위치(sandwich) 형태로 제조하여 10 Hz~10 kHz의 주파수 범위, 상온에서 주파수반응분석(frequency response analyzer, FRA)과 연결된 AUTOLAB 30(potentiostat/galvanostat)(Eco Chemie, Netherlands)를 이용하여 측정하였고, 벌크상의 저항은 FRA 소프트웨어를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. SPE의 결정화도

DSC는 고분자 사슬의 유연성(flexibility)과 관련되는 결정화 정도를 측정할 수 있는 방법 중의 하나로, Fig. 1은 PMMA 첨가에 따른 SPE의 용융점 변화 및 결정화도 변화를 관찰하기 위해 나타난 DSC 분석 결과이다. 고분자 전해질의 용융점 변화는 곧 PEO의 결정화 영역의 변화를 의미한다. PEO의 결정화 영역의 감소는 결정화도

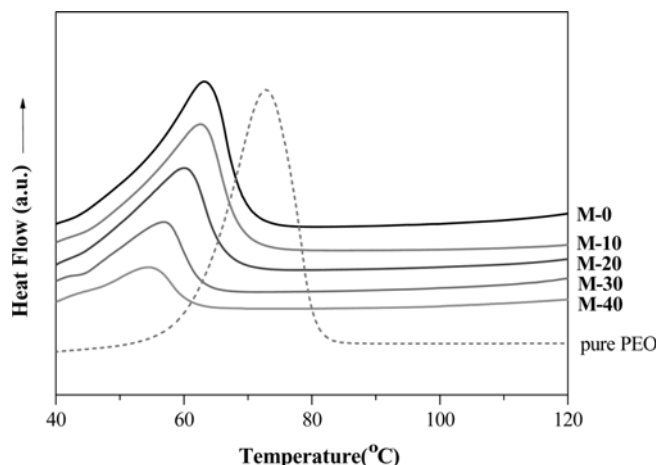


Fig. 1. DSC curves of SPEs with PMMA of different weight ratios.

Table 1. Preparing Condition and Property parameters of Polymer Electrolytes

Code	Blend membrane		ΔH (J/g)	T_m
	PEO/PMMA(wt.%/wt.%)			
M-00	0/100		69.1	63.18
M-10	90/10		51.2	62.70
M-20	80/20		38.9	60.20
M-30	70/30		23.0	56.93
M-40	60/40		10.2	54.80

(χ)를 통해 확인할 수 있으며 다음 식 (1) 같이 계산된다.

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \tag{1}$$

여기서, 순수한 PEO의 ΔH_f^0 와 T_m 은 각각 69.1 J/g과 72.9 °C이며 제조된 SPE의 ΔH_f 는 DSC 측정을 통해 구하였다. DSC 실험을 통해서 얻은 열량(ΔH_f)과 용융점(melting temperature, T_m) 온도를 Table 1에 표기하였다. 리튬이온을 포함하는 PEO/PMMA 복합체 전해질의 열적 특성을 온도를 선형적으로 주사함에 따라, 열량 변화를 관찰하였다. PEO의 결정성 영역에서의 용융에 의해 흡열 피크를 생성하며, PMMA를 첨가함에 따라 낮은 온도 쪽으로 이동됨을 알 수 있었다. 또한 PMMA의 첨가량에 따른 PEO의 결정화도 변화는 Fig. 2에 나타내었다. PMMA 첨가량이 10, 20, 30, 40 wt.% 증가함에 따라 결정화도가 73.9, 56.3, 33.3, 14.8% 크게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결정화도의 변화는 비정질의 PMMA의 첨가가 PEO 고분자에서 분자 사슬간에 작용하는 분자간 상호작용(molecular interaction)을 약하게 함으로써 PEO의 결정성장을 감소시켰음을 의미한다.

3-2. SPE의 이온전도도 및 표면 모폴로지

PMMA의 첨가에 따른 SPE의 이온전도도 변화를 관찰하기 위해 임피던스 저항을 측정하였다. PMMA의 첨가량이 증가함에 따라 상온에서의 벌크상의 저항(R_b)을 구할 수 있는 임피던스 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. 벌크상의 저항(R_b)은 Fig. 3에서 비록 완전하지 못

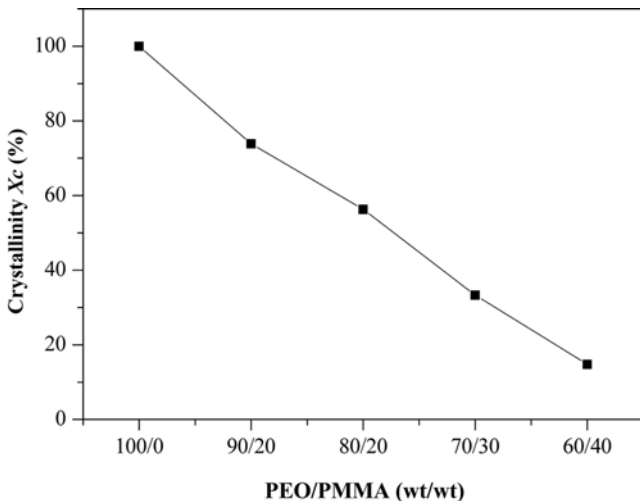


Fig. 2. Relative crystallinity (χ_c) of SPEs with PMMA of different weight ratios.

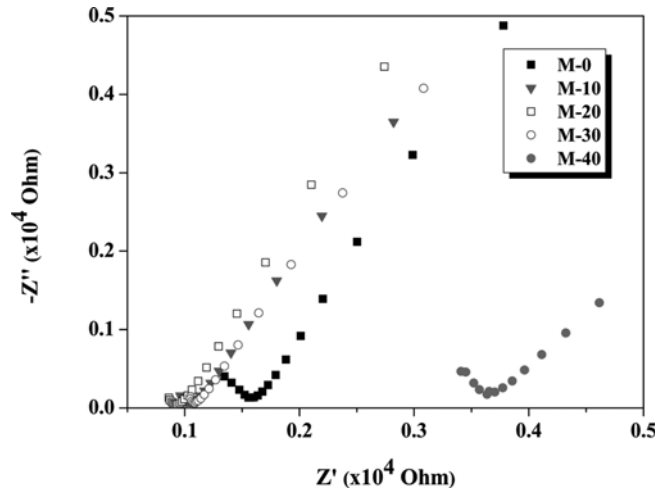


Fig. 3. Impedance plots of the SPEs with PMMA of different weight ratios.

한 모양이지만, 반원(semi-circle)의 크기와 비례하는 특징을 가지고 있다. 따라서, x축과 접하는 반원 크기가 작아질수록 저항 수치가 작아짐을 예측할 수 있다. 보다 정확한 벌크상의 저항(R_b)은 FRA 소프트웨어를 이용하여 등가회로분석(equivalent circuit analysis)를 통해 측정하였으며, 전도도(σ)는 다음 식 (2)을 이용하여 구할 수 있다.

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b A}{t} \tag{2}$$

여기서, t는 고분자 전해질의 두께 그리고 A는 고분자 전해질의 면적을 의미한다.

벌크상의 저항(R_b)은 순수 PEO 고분자 전해질보다 PMMA를 첨가한 고분자 전해질이 감소하고, 20 wt.% 첨가하였을 때 가장 큰 감소를 보였다. 이러한 벌크상의 저항(R_b)의 감소는 PEO 사슬에 비정질의 PMMA와 블렌딩함으로써 PEO 분자사슬간의 상호작용 감소 등과 같은 전반적인 고분자의 구조에 영향을 미쳐 SPE의 결정화도가 감소하였기 때문으로 판단된다.

PMMA의 첨가에 따른 이온전도도의 증가된 현상을 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 이러한 이온전도도의 변화는 비정질(amorphous) 영

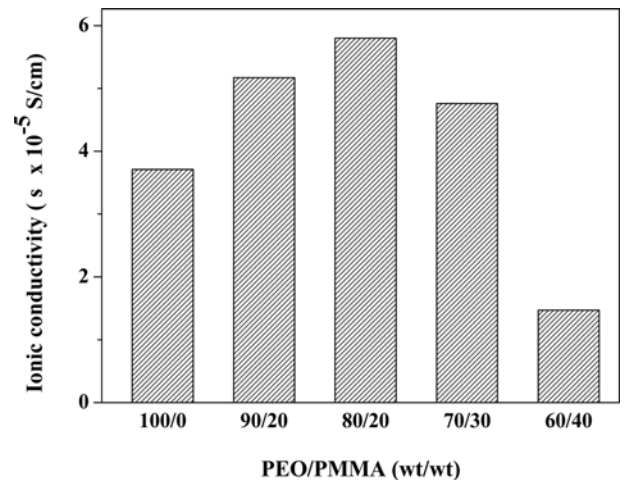


Fig. 4. Room temperature ionic conductivity of SPEs with PMMA of different weight ratios.

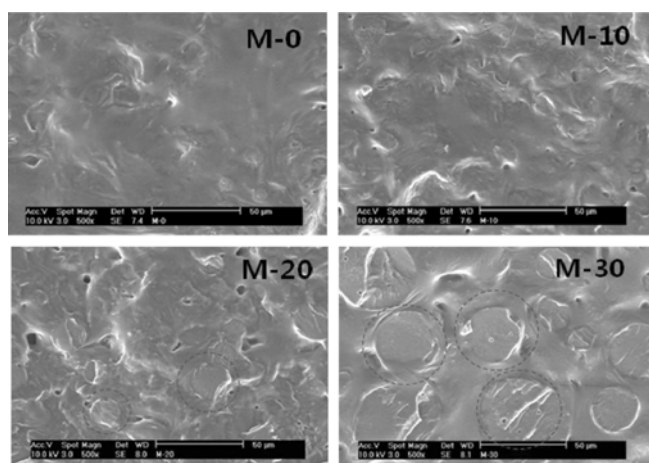


Fig. 5. SEM images of SPEs with PMMA of different weight ratios.

역과 결정성(crystalline) 영역이 공존하는 PEO의 결정성 영역의 감소를 가져와 비정질 영역의 확대를 가져옴으로 리튬 이온의 이동성이 증가했기 때문으로 판단된다. 하지만, 본 연구에서는 PMMA의 첨가에 따른 SPE의 이온전도도는 PMMA의 첨가량과 비례하여 선형적으로 증가하지 않으며, 20 wt.% 이상에서 이온전도도의 감소를 관찰할 수 있었다. M-30 및 M-40의 경우에는 PMMA 성분 함량이 증가하여 결정화도가 추가적으로 감소하는 현상이 발생함에도 불구하고, 이온전도도는 오히려 감소하는 현상을 보였다. 이는, PMMA 첨가에 의해 결정화도를 함량 증가에 따라, 선형적으로 감소시킬 수 있었지만, SEM 분석결과에서 알 수 있듯이, 상분리(phase separation) 현상이 발생하여, 이온이 전달될 수 있는 비정질 영역이 고립화(isolation)되는 현상에 의해 이온전도도가 감소한 것으로 생각할 수 있다. 즉, SPE의 전기화학적 특성은 충전제/매트릭스(filler/matrix) 복합체의 상(phase)과 표면 특성(surface property)에 의존한다고 알려져 있다[29].

이러한 결과를 확인하기 위해 Fig. 5에 나타난 바와 같이 PMMA의 양이 증가함에 따라, SEM 분석을 이용하여 형태학(morphology)을 연구하였다. PMMA 성분 함량이 10 및 20 wt.%인 M-10 및 M-20 복합체 전해질의 경우에는 회색을 띠는 매트릭스에 흰색의 섬유상 형태학(fibril-like morphology)을 보이는 것이 다소 관찰되지만, 확실한 상분리 현상이 없이 대체적으로 균일상(homogeneous phase)을 보이고 있다. 하지만, PMMA 성분 함량이 30 wt.%인 M-30 복합체 전해질의 경우에는, 두 고분자가 균일하게 분산되지 못하고 결국 두 상이 구형의 형태로 분리된 비균일상(heterogeneous phase) 형태학(morphology)을 가지고 있는 것으로 관찰되었다. 이것을 앞에서의 이온전도도의 경향과 종합해서 살펴보면, PMMA의 첨가량이 20 wt.% 이하인 경우 비정질의 PMMA와 PEO 고분자 사슬간의 상호작용이 활발하여 이온전도도가 향상되나, PMMA의 양이 과량인 경우에 두 고분자의 상분리로 인하여 리튬 이온의 운반율(transport)을 저하시켜 결과적으로 이온전도도의 감소를 나타낸 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 2성분 고분자 블렌드 함량변화에 따른 고체 고분자 전해질의 이온전도도 변화를 고찰하기 위하여, PMMA를 이용하

여 기존의 PEO 고분자 시스템과 블렌딩한 후, 리튬염을 첨가한 고분자 전해질을 제조하여 결정화도 및 전기화학적 물성을 관찰하였다. 그 결과 제조한 SPE는 PMMA를 첨가함으로써 PEO의 고분자 사슬의 결정화를 감소시켜 이온전도도가 증가하고 20 wt.%의 PMMA가 첨가된 SPE가 25 °C에서 $5.80 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 의 가장 높은 이온전도도를 보였다. 하지만, PMMA의 함량이 20 wt.% 이상인 경우, 이온전도도는 감소하였다. 즉, PMMA 함량이 20 wt.% 이상으로 증가하여 결정화도가 추가적으로 감소하여도, 이온전도도가 증가하지 않고, 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 20 wt.% 이상으로 PMMA를 도입하는 경우, SEM 분석결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 2성분 고분자간에 상분리가 발생하는 것과 관련이 있다고 고려된다. SPE의 이온전도도는 PMMA의 첨가량 증가와 비례하여 증가하지 않고 두 고분자간의 상분리와 관련하여 균일하지 못한 고분자 전해질 매트릭스로 인해 리튬 이온의 운반율 저하와 관련된 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. Croce, F., Gerace, F., Dautzenberg, G., Passerine, S., Appetecchi, G. B. and Scrosati, B., "Higher-order Corrections to the Zeroth-order Solution for the Double-pulse Problem in Pulse Techniques," *Electrochim. Acta.*, **39**(14), 2187(1994).
2. Abraham, K. M., Choe, H. S. and Pasquariello, D. M., "Higher-order Corrections to the Zeroth-order Solution for the Double-pulse Problem in Pulse Techniques," *Electrochim. Acta.*, **43**(16-17), 2399(1998).
3. Bohnke, O., Frand, G., Rezaei, M., Rousselot, C. and Truche, C., "Fast Ion Transport in New Lithium Electrolytes Gelled with PMMA. 2. Influence of Lithium Salt Concentration," *Solid State Ion.*, **66**(1-2), 105(1993).
4. Christie, A. M. and Vincent, C. A., "The Li/Li⁺ Couple in Propylene Carbonate Electrolytes and Poly(methyl methacrylate) Gels," *J. Appl. Electrochem.*, **26**(3), 255-267(1996).
5. Southall, J. P., Hubbard, H. V. St. A., V. Rogers, S. F., Davies, G. R., McIntyre J. E. and Ward, I. M., "Ionic Conductivity and Viscosity Correlations in Liquid Electrolytes for Incorporation Into PVDF Gel Electrolytes," *Solid State Ion.*, **85**(1-4), 51(1996).
6. Tunemi, K., Ohno, H. and Tsuchida, E., "A Mechanism of Ionic Conduction of Poly(vinylidene fluoride)-lithium Perchlorate Hybrid Films," *Electrochim. Acta.*, **28**(6), 833(1983).
7. Pistoia, G., Antonini, A. and Wang, G., "Impedance Study on the Reactivity of Gel Polymer Electrolytes Towards a Lithium Electrode," *J. Power Sources.*, **58**(2), 139-144(1996).
8. Fenton, D. E., Parker, J. M. and Wright, P. V., "Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(ethylene oxide)," *Polymer*, **14**(11), 589(1973).
9. Gauthier, M., Belanger, A., Bouchard, P., Kaper, B., Richard, S., Vassord, G., Armand, M. M., Sanchez, J. Y. and Krause, L., "Large Lithium Polymer Battery Development the Immobile Solvent Concept," *J. Power Sources.*, **54**(1), 163-169(1995).

10. Allion, F., Sanchez, J. Y. and Armand, M., "Electrochemical Behavior of Lithium Electrolytes Based on New Polyether Networks," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1915-1920(1994).
11. Leroux, F., Goward, G., Power, W. P. and Nazar, L. F., "Electrochemical Li Insertion into Conductive Polymer/V₂O₅ Nanocomposites," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(11), 3886-3895(1997).
12. Kweon, J. O., You, J. S. and Noh, S. T., "Perfluoropolyether Addition Effect on the Properties of Poly(Ethylene Oxide)-based Solid Polymer Electrolytes," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(6), 741-747(2004).
13. Kim, D. W., "Electrochemical Characterization of Poly(ethylene-co-methyl acrylate)-based Gel Polymer Electrolytes for Lithium-ion Polymer Batteries," *J. Power Sources*, **87**(1-2), 78-83(2000).
14. Meyer, W. H., "Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries," *Adv. Mater.*, **10**(6), 439-448(1998).
15. Song, J. Y., Wang, Y. Y. and Wan, C. C., "Review of Gel-type Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **77**(2), 183-197(1999).
16. Tarascon, J. M. and Armand, M. B., "Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries," *Nature*, **414**, 359-367(2001).
17. Croce, F., Appetechi, G. B., Persi, L. and Scrosati, B., "Nano-Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries," *Nature*, **394**, 456-458(1998).
18. Krejza, O., Velická, J., Sedlářiková, M. and Vondrák, J., "The Presence of nanostructured Al₂O₃ in PMMA-based Gel Electrolytes," *J. Power Sources*, **178**(2), 774-778(2008).
19. Kumar, B. and Scanlon, L. G., "Polymer-ceramic Composite Electrolytes: Conductivity and Thermal History Effects," *Solid State Ion.*, **124**(3-4), 239(1999).
20. Jeon, J. D., Kim, M. J. and Kwak, S. Y., "Effects of Addition of TiO₂ Nanoparticles on Mechanical Properties and Ionic Conductivity of Solvent-free Polymer Electrolytes Based on Porous P(VdF-HFP)/P(EO-EC) Membranes," *J. Power Sources*, **162**(2), 1304-1311(2006).
21. Seo, Y. J., Cha, J. H., Lee, H., Ha, Y. J., Koh, J. H. and Lee, C. H., "P(VDF-HPF)-based Polymer Electrolyte Filled with Mesoporous ZnS," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 170-174(2008).
22. Harris, C. S. and Rukavina, T. G., "Lithium Ion Conductors and Proton Conductors: Effects of Plasticizers and Hydration," *Electrochim. Acta.*, **40**(13-14), 2315-2320(1995).
23. Gao, L. and McDonald, D. D., "Characterization of Irreversible Processes at the Li/Poly[bis(2,3-di-(2-methoxyethoxy)propoxy)phosphazene] Interface on Charge Cycling," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1174-1179(1997).
24. Rietman, E. A. and Kaplan, M. L., "Single-ion Conductivity in Comblike Polymers," *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.*, **28**(6), 187-191(1990).
25. Fang, C. P. and Ying, S. K., "Structure and Ionic Conductivity of Graft Polyester Networks Containing Lithium Perchlorate," *Eur. Polym. J.*, **29**(6), 799-803(1993).
26. Cho, B. W., Kim, D. H., Lee, H. W. and Na, B. K., "Electrochemical Properties of Gel Polymer Electrolyte Based on Poly(acrylonitrile)-Poly(ethylene glycol diacrylate) Blend," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(6), 1037-1042(2007).
27. Kim, S., Hwang, E. J., Lee, S. G., Lee, J. R. and Park, S. J., "Preparation and Electrochemical Properties of Polymeric Composite Electrolytes Containing Organic Clay Materials," *Polym(Korea)*, **29**(4), 403-407(2005).
28. Kim S., Hwang E. J., Jung Y. J., Han M. H. and Park S. J., "Ionic Conductivity of Polymeric Nanocomposite Electrolytes Based on Poly(ethylene oxide) and Organo-clay Materials," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **313-314**, 216-219(2008).
29. Wen, Z., Itoh, T., Ikeda, M., Hirata, N., Kubo, M. and Yamamoto, O., "Characterization of Composite Electrolytes Based on a Hyperbranched Polymer," *J. Power Sources*, **90**(1), 20-26(2000).