

BF₃LiMA를 단량체로 하는 고체 고분자 전해질 합성과 전기화학적 특성

김경찬 · 류상욱*

충북대학교 공업화학과

(2011년 11월 6일 접수 : 2011년 11월 15일 채택)

Synthesis and Electrochemical Properties of Solid Polymer Electrolytes Using BF₃LiMA as Monomer

Kyung-Chan Kim and Sang-Woog Ryu*

Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received November 6, 2011 : Accepted November 15, 2011)

초 록

합성된 BF₃LiMA 리튬염을 단량체로 사용하는 고체 고분자 전해질을 제조하고 BF₃LiMA의 농도가 이온전도도에 미치는 영향 및 전기화학적 안정성을 교류임피던스 측정법과 선형전위주사법을 통하여 평가하였다. 그 결과 BF₃LiMA가 12.9 wt%인 고체 고분자 전해질에서 $7.71 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 가장 높은 25°C 이온전도도가 관찰되었으며 이 값을 전후로 이온전도도는 다소 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 결과는 저농도의 BF₃LiMA에서 발생할 수 있는 리튬염의 부족과 고농도의 BF₃LiMA에서는 발생할 수 있는 고분자 기질의 유동성 감소가 원인으로 해석된다. 또한 BF₃LiMA 기반의 고체 고분자 전해질은 음이온이 고정되어 있는 자기-도핑형 계열로서 60°C에서 6.0 V까지 우수한 전기화학적 안정성을 보여주었다.

Abstract : Solid polymer electrolytes using BF₃LiMA as monomer were synthesized by usual one step radical polymerization in THF solvent. The effect of BF₃LiMA concentration on ionic conductivity and electrochemical stability was investigated by AC impedance measurement and linear sweep voltammetry. As a result, the highest ionic conductivity reached $7.71 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C was obtained in 12.9 wt% of BF₃LiMA content. Further increase or decrease of BF₃LiMA content result to decrease the ionic conductivity due to the brittle matrix properties in former case and the insufficient number of charge carrier in the latter case. Furthermore, since the counter-anion was immobilized in the self-doped solid polymer electrolytes, high electrochemical stability up to 6.0 V was observed even in 60°C.

Keywords : Ionic conductivity, Lithium-ion secondary battery, Solubility, Self-doping, Solid polymer electrolyte.

1. 서 론

고체 고분자 전해질은 전해액 누액의 문제가 없으며,

필름형상으로 리튬 이차전지를 제작할 수 있는 장점으로 인해 오랫동안 많은 연구가 진행되어오고 있다.¹⁻³⁾ 하지만 고분자 사슬 자체의 저항으로 인해 리튬이온 이동이 원활하지 않고, 온도에 크게 의존하는 이온전도도 특성을 보여준다.⁴⁾ 특히 전해질의 대류가 활발하게 일어나는

*E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

액체 전해액과 달리 고체 고분자 전해질은 리튬염의 이동이 제한되어, 경우에 따라 심각한 농도분극현상이 발생할 수 있다.⁵⁾ 이러한 농도분극은 리튬이온 이차전지의 성능을 저하시키고 최종적으로 장기 수명특성 확보 측면에서 상당히 불리한 여건으로 작용한다. 따라서 고체 고분자 전해질의 성공적인 개발을 위해서는 이온전도도 향상과 함께 리튬염의 농도분극을 억제할 수 있는 전략이 필요하다.⁶⁾

자기-도핑형 (self-doping) 고분자 전해질은 리튬이온을 함유하는 단량체를 중합함으로써 얻어지는 시스템으로 농도분극의 문제를 해결할 수 있는 방안으로 제시되고 있다.⁷⁻¹¹⁾ 즉, 대음이온 (counter-anion)이 고분자 사슬에 고정되어 있기 때문에 리튬이온만이 이동하게 되고, 결국 음이온의 이동으로 야기되는 농도분극 현상을 방지할 수 있게 된다. 또한 고전압의 양극산화물에서 발생하는 음이온의 산화분해와 전해액의 연속적인 분해반응을 억제할 수 있어, 전기화학적 안정성 또한 크게 향상시킬 수 있다. 이와 같은 측면에서 lithium methacrylate (LiMA)¹²⁾, poly(lithium 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonate) (PAMPSLi)¹³⁻¹⁴⁾, poly(lithium 4-styrenesulfonate) (PLSS)¹⁵⁾ 등의 단량체를 기반으로 하는 다양한 고분자 전해질이 합성되어 연구되고 있다. 하지만 음이온의 이동이 제한되기 때문에 25°C 이온전도도 값이 10^{-7} S cm⁻¹에 불과하며, 이 값은 일반적인 염-도핑형 (salt-doping) 고체 전해질의 10^{-5} S cm⁻¹에 비교하여 크게 낮다는 단점이 있다.¹²⁾ 이에 대한 해결방안으로 Florjanczyk 등은 LiMA 기반의 고분자 전해질에 BF₃와 같은 루이스산 및 액체 가소제를 도입하여 10⁻⁴ S/cm에 근접하는 높은 상온 이온전도도를 확보하였다.¹⁶⁾ 비록 고분자 전해질에 상당량의 액체 가소제가 존재함으로써 고체 전해질의 장점을 유지할 수 없지만, 이온전도도가 낮은 자기-도핑형 고분자 전해질에 대한 루이스산의 도입은 새로운 가능성을 기대하게 한다.¹⁷⁾ 비슷하게 Ryu 등은 LiMA 기반의 고체 고분자 전해질을 합성하고 고분자를 용매에 용해시킨 뒤, 루이스산을 정량적으로 도입함으로써 상온 이온전도도의 증가를 확인하였다.¹⁸⁾ 또한 높은 전기화학적 안정성과 이온수율을 측정함으로써 자기-도핑형 고체 고분자 전해질의 가능성을 확인하였다. 또한 Kang 등은 LiMA 단량체와 BF₃-THF 착체를 반응시켜, 일반적인 리튬이차 전지용 액체 전해액과 테트라히드로퓨란 (THF)에 녹을 수 있는 새로운 형태의 리튬염 (BF₃LiMA)을 합성하였다.¹⁹⁾ 이를 이용하여 액체 전해액과의 겔 고분자를 구성하였으며 25°C에서 최대 4.8×10^{-4} S cm⁻¹의 이온전도도를 얻을 수 있었다. 따라서 LiMA 단량체에 대한 루이스산의 도입은 이온결합성을 감소시켜 용해성을 증가시키고 동시에 리튬이온의 이동을 쉽게 유도할 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 THF상용성의 BF₃LiMA를 단량체로 직접 사용한 고체 고분자 전해질을 합성하고 전기화학적 특성을 교류임피던스 측정법과 전형전위주사법 (LSV)을 통하여 평가하였다. 또한 LiMA에 도입되는 BF₃-THF의 비율을 변경하여 과량의 루이스산 존재에 따른 전해질 합성과 얻어진 고분자 전해질의 전기화학적 특성 변화를 비교하였다.

2. 실험

단량체로 사용한 LiMA는 methacrylic acid(MAA, Aldrich, 99%)와 lithium hydroxide (LiOH, Aldrich, 98%)를 메탄올에서 반응하고 침전시킨 뒤 60°C에서 오산화인 존재하에 3일간 진공건조 하여 얻었다.¹⁹⁾ 얻어진 LiMA 분말은 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 1:1 혹은 1:2 몰비의 BF₃-THF(Aldrich)와 혼합되었으며 투명한 상태의 용액이 될 때까지 상온에서 교반하였다. 다음으로 계산된 양의 BF₃LiMA와 poly(ethylene glycol) methacrylate(PEGMA, Aldrich, Mn : 475 g mol⁻¹)를 THF가 들어있는 둥근 플라스크에 용해시키고 라디칼 개시제인 benzoyl peroxide(BPO, Aldrich, 98%)를 첨가하였다. 이후 65°C의 오일베스에서 9시간동안 교반하여 고분자 합성반응을 진행하였으며, 헥산에 침전하여 미반응 단량체와 용매를 제거하였다. 얻어진 고분자의 순도를 높이기 위해 이러한 침전과정을 두 번 반복하였으며, 최종적으로 침전된 고체를 60°C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 고분자의 분자량은 THF를 용매로 사용해, 표준시료를 폴리스티렌으로 한 size exclusion chromatography(SEC, JASCO HPLC 2000 series)로 40°C, 1 ml min⁻¹의 유량으로 측정하였다. 수소핵자기 공명(¹H-NMR, Bruker DPX, 500 MHz) 측정을 통해 PEGMA와 LiMA의 구성 비율과 [EO]:[Li]의 비율을 계산하였다. 고분자 전해질의 이온전도도는 스테인레스 스틸로 만들어진 셀을 활용하였으며 1 Hz~1 MHz의 주파수 영역에서 Solartron(1470E Multichannel Cell-test system)을 이용하여 측정하였다. 고분자 전해질의 전기화학적 안정성은 선형전위주사법(LSV, scan rate : 1 mV s⁻¹, potential : 2~7 V)을 이용하여 60°C의 고온에서 측정하였으며 스테인레스 스틸을 작용전극, 리튬금속을 기준전극 및 대전극으로 활용하였다. 또한 액체 전해액으로 ethylene carbonate/diethyl carbonate(EC/DEC, 3/7, v/v, LiTFSi 1M)을 이용하여 고체 전해질의 LSV와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

대표적으로 자기 도핑형 고분자 전해질에 이용될 수 있는 LiMA는 단량체이면서 리튬염의 형태로 구성되어

있어 물과 같은 강한 극성용매 이외에는 녹지 않는다.²⁰⁻²¹⁾ 즉, 일반적으로 고분자 합성에 많이 이용되는 비극성 용매에서는 직접 고분자로 제조될 수 없다. 따라서 일차적으로 MAA를 일반 유기용매에서 고분자로 중합하고 다음으로 LiOH와의 적정반응을 통해 LiMA를 도입하는 것이 가장 일반적 방법이다.²²⁾ 하지만 서론에서 언급하였듯이 LiMA와 BF₃-THF 착체를 반응시켜 합성한 BF₃LiMA의 경우, 유기용매에 대한 용해도가 크게 증가하여 THF에도 쉽게 용해될 수 있다. 이를 이용한 신규 고분자 합성방법을 Fig. 1에 나타내었다. BF₃LiMA를 이용한 고분자 합성은 일반적인 라디칼 중합조건에서 진행되었으며 반응시간에 따라 높은 점도의 상층을 확인할 수 있었다. 한편, 루이스산인 BF₃는 알칼리 금속인 리튬과 높은 반응성을 가지고 있기 때문에 반드시 최종적인 전해질에서 제거해야 하는 성분이다.²³⁾ 하지만

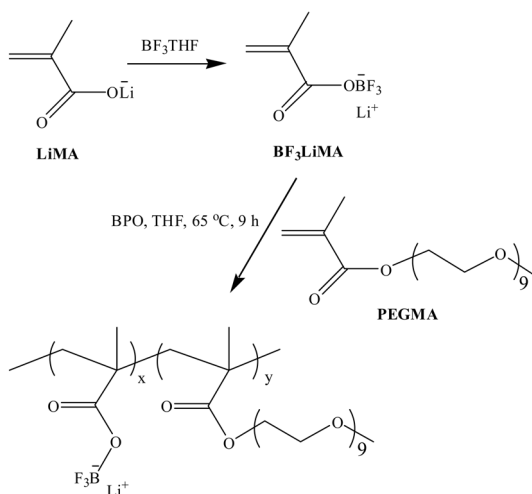


Fig. 1. Synthesis of poly(PEGMA-co-BF₃LiMA).

LiMA의 정량적인 반응을 위해서는 반드시 당량 혹은 그 이상의 BF₃-THF 착체를 사용해야 할 것이다. 그러한 측면에서 합성된 고분자의 침전과정은 남아있는 루이스산을 제거 하는데 효과적으로 활용될 수 있다. 이를 확인하기 위하여 LiMA와 BF₃-THF 착체의 반응비율을 1:1 그리고 1:2로 변경하여 실험하였으며 합성결과를 Table 1에 요약하였다. SPE1-1~SPE1-4와 SPE2-1~SPE2-4는 BF₃LiMA 합성과정에서 각각 1당량 및 2당량의 BF₃-THF 착체를 사용한 계를 표시하고 있다. 각 고분자 전해질은 구성 단량체의 도입비를 조절하여 합성하였으며 ¹H-NMR을 통하여 BF₃LiMA가 1.3~18.6 wt%임을 확인하였다. 이를 바탕으로 사슬내 ethylene oxide(EO) 기와 리튬이온의 비율, 즉 [EO]:[Li]는 8:1에서 125:1 까지 분포되어 있음을 알 수 있다. 한편, 합성된 고분자의 분자량은 24,000~54,500 g mol⁻¹로서 대표적인 SEC 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 합성 고분자를 헥산에 침전시키는 과정은 미반응 단량체, 용매 및 과량의 루이스산

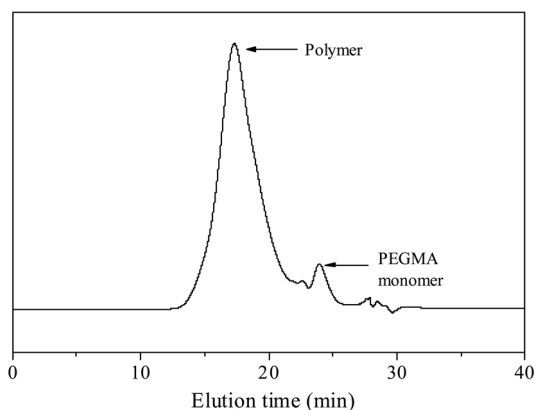


Fig. 2. SEC trace of poly(PEGMA-co-BF₃LiMA) in THF at 40°C.

Table 1. Characterization of BF₃LiMA-based self-doped polymer electrolytes

Sample	Composition (wt%) ^a		[EO]:[Li]	M _n (g mol ⁻¹) ^b	LiMA:BF ₃ (mole ratio)
	PEGMA	BF ₃ LiMA			
SPE1-1	95.6	4.4	38:1	43,600	1:1
SPE1-2	93.2	6.8	24:1	52,800	1:1
SPE1-3	87.1	12.9	12:1	54,500	1:1
SPE1-4	81.4	18.6	8:1	43,100	1:1
SPE2-1	98.7	1.3	125:1	24,000	2:1
SPE2-2	97.3	2.7	62:1	31,000	2:1
SPE2-3	96.7	3.3	51:1	34,000	2:1
SPE2-4	88.4	11.6	13:1	50,000	2:1

^aCalculated from ¹H NMR in CDCl₃.

^bMeasured by SEC using polystyrene standard at 40°C.

을 제거하는 목적이 있다. 특이하게 Fig. 2를 보면 5 wt% 미만이지만 PEGMA 단량체가 존재하는 것을 볼 수 있는데, 반복된 침전과정을 통해 제거할 수 있는 양으로서 전해질의 전기화학적 특성에 영향을 주지 않을 것으로 사료된다. 결과적으로 본 연구의 합성방법은 종래 MAA를 합성하고 LiOH 처리를 통해서 얻어질 수 있었던 LiMA 기반의 고체 고분자전해질을 단 한번의 중합과정으로 제조할 수 있음을 보여주고 있다. 또한 이러한 방법은 수분이 없는 유기용매를 사용함으로써 수용액을 이용한 LiMA 중합보다 더욱 정제된 고분자 전해질을 얻을 수 있을 것이다.

Fig. 3은 LiMA와 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 착체를 1:1로 사용해서 합성한 고체 고분자전해질(SPE1 계열)의 이온전도도를 나타내고 있다. 25°C에서 측정된 값을 보면 [EO]:[Li]의 비율 및 BF_3LiMA 의 wt%에 따라 변화하지만 최저 $1.01 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 에서 최고 $7.71 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 까지 상당히 높은 이온전도도가 관측된다. 이것은 LiMA기반 고체 고분자전해질의 25°C 평균 이온전도도인 $2.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 보다 약 10배 이상의 높은 값으로서 루이스산의 효과를 명확하게 증명하는 실험이라고 할 수 있다. 앞선 논문에서도 언급되었지만 LiMA에 대한 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 착체의 결합은 이온결합성의 감소와 함께, 대음이온의 정전기적 인력을 감소시켜 리튬이온이 좀 더 쉽게 이동할 수 있는 환경을 제공한다.¹⁹⁾ 따라서 단량체 단계에서 LiMA와 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 를 반응시킨 본 연구에서도 비슷한 결과가 나왔다는 것은 사용한 루이스산이 정량적으로 단량체에 도입된다는 것을 의미한다. 또한 고분자 합성 후 핵산에 대한 침전 과정에서도 BF_3LiMA 의 결합이 안정적으로 유지됨을 의미한다. Fig. 4는 SPE1 샘플들의 25°C 및 85°C 이온전도도를 나타내고 있다. 공통적으로 25°C에서 높은 이온전도도를 나타내고 있는 샘플이 85°C

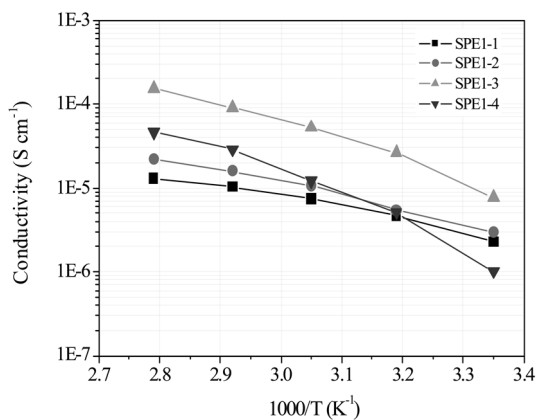


Fig. 3. Ionic conductivities of poly(PEGMA-co- BF_3LiMA) synthesized by 1 : 1 mole ratio of LiMA and BF_3THF .

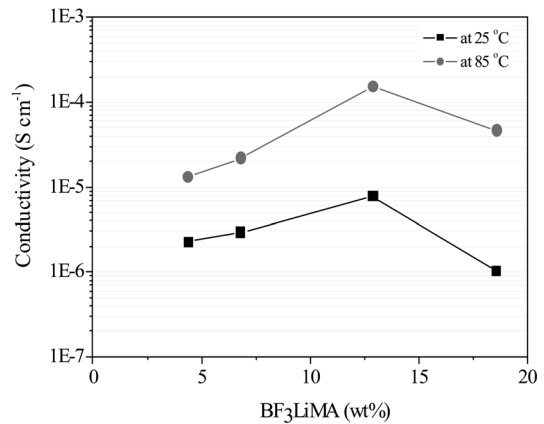


Fig. 4. Ionic conductivities of SPE1 series at 25°C and 85°C.

에서도 높은 값을 보여주고 있다. 고체 고분자전해질은 고분자사슬의 저항 및 분자운동이 온도에 민감하게 변하는 점 때문에 상온에서 액체에 비해 상당히 낮은 이온전도도를 가지고 있다. 하지만 고온이 되면 고분자사슬에 대한 유동성이 부여되고 액체의 값에 근접한 이온전도도를 보여줄 수 있다. 따라서 상업화를 위해서는 고온에서 사용하는 전지제작도 검토해 보아야 할 것이다. 그러한 관점에서 85°C에서 $1.54 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온전도도를 보여주고 있는 SPE1-3 샘플의 경우, 상업화의 가능성이 높은 재료라고 할 수 있다. 특히 자기-도핑형으로 전기화학적 안정성이 높기 때문에 고온에서도 우수한 특성을 보여줄 수 있을 것이다. 다음으로 루이스산을 과량으로 사용했을 경우 발생할 수 있는 전기화학적 변화를 관찰하기 위하여 LiMA와 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 착체를 1:2로 사용하여 합성한 전해질(SPE2 계열)의 이온전도도를 Fig. 5에 나타내었다. 25°C 이온전도도는 SPE1 샘플들과 비슷하게 최저 $1.24 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 에서 최고 $4.18 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 까지 측정되었다. 즉 과량의 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 착체를 사용한 실험에서도 이온전도도의 급격한 상승 혹은 감소가 관찰되지 않았다. 물론 고분자 합성 후 핵산에 대한 침전과정을 통하여 과량으로 존재하는 루이스산이 제거되었을 가능성이 많은 것으로 판단된다. 한편 Fig. 6에 25°C에서 측정된 SPE1과 SPE2 샘플들의 이온전도도를 BF_3LiMA wt%의 함수로 나타내었다. 전반적으로 $\text{BF}_3\text{-THF}$ 착체 비율 사이에 특별한 연관성은 관찰되지 않으며, BF_3LiMA 의 함량이 증가할수록 이온전도도도 함께 증가하고 12.9 wt% 일 때 가장 높은 값을 보여주고 있다. 이것은 자기-도핑형 고분자 전해질에서 리튬이온의 농도가 어느 정도는 확보되어야 높은 이온전도도를 얻을 수 있음을 의미한다. 하지만 너무 많은 BF_3LiMA 가 도입되면 전체적으로 고분자사슬에 이온결합이 많아지면서 기질이 건

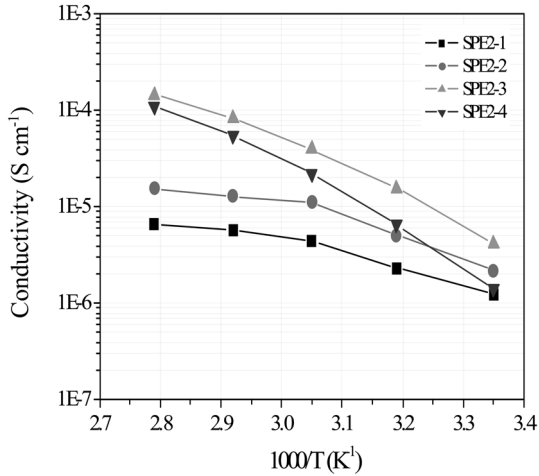


Fig. 5. Ionic conductivities of poly(PEGMA-co-BF₃LiMA) synthesized by 1 : 2 mole ratio of LiMA and BF₃THF.

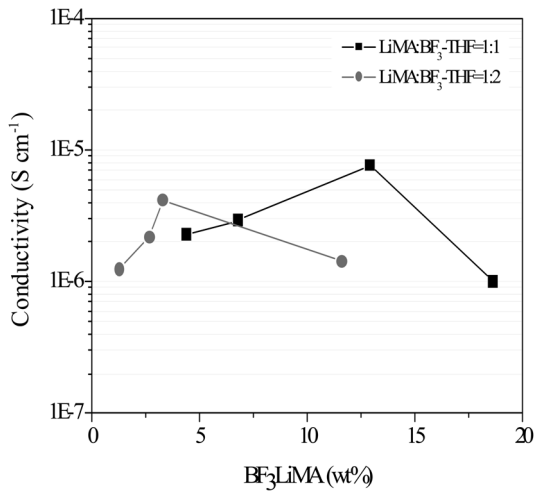


Fig. 6. Ionic conductivities of poly(PEGMA-co-BF₃LiMA) at 25°C as a function of BF₃LiMA and BF₃-THF content.

고해질 수 있으며 그러한 결과가 18.6 wt%에서의 이온 전도도 감소로 나타났다. 한편 SPE2-4의 경우 나타난 이온전도도 감소는 큰 분자량(50,000 g mol⁻¹)에 기인한 분자사슬의 유동성 감소 때문으로 판단된다. Fig. 7은 60°C에서 측정된 고체 고분자전해질의 LSV 결과로서 액체 전해액과 비교하여 나타내었다. 액체의 경우 5.0 V 근처에서 산화분해가 관찰되고 급격한 추가적 분해가 발생하지만 자기-도핑형 고체 고분자전해질은 약 0.1 mA cm⁻²의 산화전류를 기준으로 했을 때, 6.0 V까지도 심각한 분해가 진행되지 않았다. 이 결과는 음이온이 고정되어 있는 고분자전해질의 우수한 산화안정성을 직접적으로

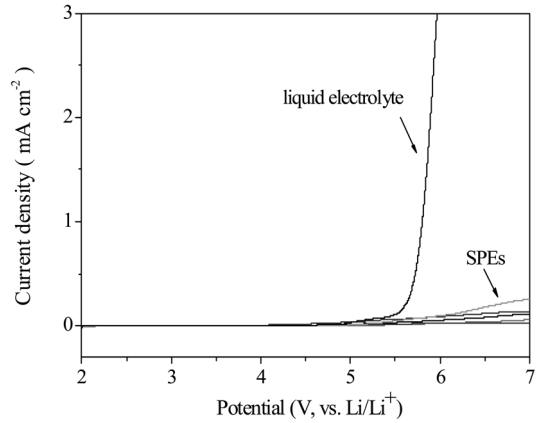


Fig. 7. Linear sweep voltammograms of self-doped polymer electrolytes at 60°C using stainless steel working electrode and lithium reference & counter electrodes with scan rate of 1 mV s⁻¹.

증명하는 것이라고 할 수 있다. 또한 과량의 루이스산을 사용해서 합성한 고분자전해질에서도 비슷한 산화 안정성이 관찰되고 있다. 이것은 BF₃LiMA의 합성 단계에서 과량의 BF₃-THF를 사용해도 문제가 없음을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 BF₃LiMA를 단량체로 사용한 고체 고분자전해질을 합성하여 BF₃LiMA의 함량이 이온전도도에 미치는 영향을 고찰하였다. BF₃LiMA는 LiMA와 BF₃-THF 착체의 1 : 1 혹은 1 : 2 반응을 통하여 합성되었고 THF에 대한 우수한 용해성을 가질 수 있었다. 따라서 PEGMA와 간단한 중합과정을 통하여 자기-도핑형 고체 고분자전해질을 합성할 수 있었다. 또한 루이스산의 도입은 리튬이온과 대음이온의 이온결합성을 감소시켜 우수한 리튬이온 전도특성을 발현시킬 수 있었으며 결과적으로 1.01 × 10⁻⁶ S cm⁻¹에서 7.71 × 10⁻⁶ S cm⁻¹까지의 높은 이온전도도를 얻을 수 있었다. 이는 기존의 LiMA형 자기-도핑형에서 얻을 수 있었던 2.0 × 10⁻⁷ S cm⁻¹보다 약 10배 향상된 값으로서 루이스산의 긍정적 효과를 확인할 수 있는 결과이다. 특히 BF₃LiMA의 함량 12.9 wt%에서 가장 높은 7.71 × 10⁻⁶ S cm⁻¹의 이온전도도가 관찰되었으며 그 전후에 다소 감소되는 경향을 확인하였다. 이는 자기-도핑형 고분자전해질에서 이온의 농도가 어느 수준까지는 필요하지만 BF₃LiMA 염이 너무 많은 경우, 고분자 기질을 전체적으로 단단하게 만들어 오히려 고분자 사슬의 유동성을 감소시키기 때문으로 해석된다. 따라서 BF₃LiMA를 기반으로 하는 고체 고분

자전해질의 합성에는 적당한 이온의 농도 및 분자량의 조절이 필요함을 알 수 있다. 또한 60°C 고온에서 실시한 LSV 측정을 통하여 음이온이 고정된 자기-도핑형 고체 고분자전해질의 전기화학적 안정성을 확인하였으며, 6.0 V 까지도 급격한 산화피크가 관찰되지 않았다. 따라서 BF₃LiMA를 단량체로 사용한 고체 고분자전해질은 일반적인 유기용매를 이용, 한번의 중합과정을 통하여 합성할 수 있고, 동시에 우수한 이온전도도와 산화안정성을 확보할 수 있는 방법임을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0007056).

참고문헌

1. J. MacCallum and C. Vincent, 'Polymer Electrolyte Reviews-1' 69, Elsevier Applied Science, New York (1987).
2. G-A. Nazri, and G. Pistoia, 'Lithium Batteries Science and Technology' 574, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
3. M. Yoshio, R. Brodd, and A. Kozawa, 'Lithium-ion Batteries' 413, Springer, New York (2009).
4. S. Zhang, L. Yang, and Q. Liu, 'Single-ion conductivity and carrier generation of polyelectrolytes' *Solid State Ionics*, **76**, 121 (1995).
5. M. Watanabe, H. Tokuda, and S. Muto, 'Anionic effect on ion transport properties in network polyether electrolytes' *Electrochimica Acta*, **46**, 1487 (2001).
6. Y. Kato, S. Yokoyama, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, 'Ionic conductivity and transport number of lithium ion in polymer electrolytes containing PEG-borate ester' *Electrochimica Acta*, **50**, 281 (2004).
7. J. Cowie and G. Spence, 'Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes' *Solid State Ionics*, **123**, 233 (1999).
8. X. Sun and C. Angell, 'New single ion conductors ("polyBOP" and analogs) for rechargeable lithium batteries' *Solid State Ionics*, **175**, 743 (2004).
9. H. Allcock, D. Welna, and A. Maher, 'Single ion conductors-polyphosphazenes with sulfonimide functional groups' *Solid State Ionics*, **177**, 741 (2006).
10. N. Byrne, D. MacFarlane, and M. Forsyth, 'Composition effects on ion transport in a polyelectrolyte gel with the addition of ion dissociators' *Electrochimica Acta*, **50**, 3917 (2005).
11. X. Sun, J. Hou, and J. Kerr, 'Comb-shaped single ion conductors based on polyacrylate ethers and lithium alkyl sulfonate' *Electrochimica Acta*, **50**, 1139 (2005).
12. D. Sadoway, B. Hyang, P. Trapa, P. Soo, P. Bannerjee, and A. Mayes, 'Self-doped block copolymer electrolytes for solid-state rechargeable lithium batteries' *J. Power Sources*, **97-98**, 621 (2001).
13. J. Travas-Sejdic, R. Steiner, J. Desilvestro, and P. Pickering, 'Ionic conductivity of novel polyelectrolyte gels for secondary lithium-ion polymer batteries' *Electrochimica Acta*, **46**, 1461 (2001).
14. J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, 'Lithium polyelectrolyte-ionic liquid systems' *Solid State Ionics*, **147**, 333 (2002).
15. P. H. Park, Y.-K. Sun, and D.-W. Kim, 'Blended polymer electrolytes based on poly(lithium 4-styrene sulfonate) for the rechargeable lithium polymer batteries' *Electrochimica Acta*, **50**, 375 (2004).
16. Z. Florjanczyk, W. Bzducha, N. Langwald, J. R. Dygas, F. Krok, and B. Misztal-Faraj, 'Lithium gel polyelectrolytes based on crosslinked maleic anhydride-styrene copolymer' *Electrochimica Acta*, **44**, 3563 (2000).
17. P. P. Prosin and B. Banow, 'Composite polyether electrolytes with a poly(styrenesulfonate) lithium salt and lewis acid type additive' *Electrochimica Acta*, **48**, 1899 (2003).
18. S.-W. Ryu, P. Trapa, S. Olugebefola, J. Gonzalez-Leon, D. Sadoway, and A. Mayes, 'Effect of counter ion placement on conductivity in single-ion conducting block copolymer electrolytes' *J. Electrochem. Soc.*, **152(1)**, A158 (2005).
19. W.-C. Kang, H.-G. Park, K.-C. Kim, and S.-W. Ryu, 'Synthesis and electrochemical properties of lithium methacrylate-based self-doped gel polymer electrolytes' *Electrochimica Acta*, **54**, 4540 (2009).
20. H. Xie, J. Guan, and J. Guo, 'Synthesis and properties of ionic conducting crosslinked polymer and copolymer based on dimethacryloyl poly(ethylene glycol)' *European Polymer Journal*, **37**, 1997 (2001).
21. T. Czerniawski, 'The inhibited polymerization of lithium methacrylate and copolymerization with acrylonitrile' *European Polymer Journal*, **36**, 635 (2000).
22. Y. Lee and J. Park, 'Electrochemical characteristics of polymer electrolytes based on P(VdF-co-HFP)/PMMA ionomer blend for PLIB' *J. Power Sources*, **97-98**, 616 (2001).
23. F. Krok, J. R. Dygas, B. Misztal-Faraj, Z. Florjanczyk, and W. Bzducha, 'Impedance and polarisation studies of new lithium polyelectrolytes gels' *J. Power Sources*, **81-82**, 766 (1999).