

가교결합형 poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) 전해질의 합성과 물리화학적 특성

최다인 · 류상욱*

충북대학교 공업화학과

(2014년 1월 13일 접수 : 2014년 2월 18일 채택)

Synthesis of Crosslinked Poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) Electrolytes and Physicochemical Properties

Da-In Choi and Sang-Woog Ryu

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

(Received January 13, 2014 : Accepted February 18, 2014)

초 록

본 실험에서는 다양한 조성의 AMPS, POEM 및 GMA를 함유하는 공중합체를 합성하고, AMPS의 술폰산기와 Li_2CO_3 와의 산염기 반응 및 에폭시기의 가교반응을 유도하여 가교결합된 poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) 전해질을 제조하였다. POEM의 결정용점은 AMPS 및 POEM의 몰분율에 따라 변화되는 특징을 관찰할 수 있었으며, 리튬이온이 도입된 이후 대체적으로 감소되는 경향이 나타났다. 가교된 고분자의 이온전도도는 GMA의 함량이 증가할수록 다소 감소되는 결과가 나타났지만, 16 mol%까지는 $1.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 이상의 값을 보여주었다. 특히, 자기-도핑형 전해질임에도 불구하고 2 mol%에서 최대 $4.08 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 높은 상온이온전도도가 얻어졌으며, 상온에서 6 V까지 우수한 전기화학적 안정성을 보여주었다. 또한 가교된 고분자전해질은 필름성형이 가능하며, 0.11 MPa의 탄성계수 및 270%의 변형율을 보여주었다.

Abstract : In this study, crosslinked poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA)s were prepared by epoxy coupling of GMA after radical copolymerization of AMPS, POEM and GMA followed by acid-base titration reaction between sulfonic acid of AMPS and Li_2CO_3 . It was observed that the crystalline melting temperature of POEM was effected by mol% of components and shifted to lower value by lithiation of AMPS group. The ionic conductivity of crosslinked polymer electrolyte was decreased by addition of GMA but maintained over $1.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ until 16 mol%. Particularly, the self-doped polymer electrolyte with 2 mol% of GMA showed its ionic conductivity as high as $4.08 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature and electrochemical stability up to 6 V. In addition, 0.11 MPa of modulus and 270% of elongation were obtained from the free standing film of crosslinked polymer electrolyte.

Keywords : Crosslinking, Copolymer, Ionic conductivity, Lithium-ion secondary battery, Electrolyte.

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

1. 서 론

고체 고분자 전해질은 3차원의 기질 내에 다량의 이온을 안정적으로 함유하고 있는 재료로서 누액의 위험이 없고, 필름으로 가공이 가능하기 때문에 차세대 고안전성 리튬 에너지저장 장치의 주요 소재로 인식되고 있다.¹⁻⁴⁾ 고분자 전해질은 이처럼 많은 기대를 하게 하지만, 동시에 낮은 이온전도도,⁵⁻⁶⁾ 이온의 분극현상,⁷⁾ 고온에서의 용융성⁸⁾ 등, 해결해야 하는 많은 문제점을 가지고 있다. 특히 상업적으로 응용되는 액체 전해질에 비하여 100배 정도 낮게 관찰되는 이온전도도는 블록공중합체,⁹⁻¹⁰⁾ 가지형 고분자,¹¹⁻¹³⁾ 초저점도 고분자¹⁴⁻¹⁵⁾ 등을 통해 다소 향상된 결과가 보고되고 있다. 하지만 리튬염의 분극현상 및 고분자 기질의 고온 불안정성에 대해서는 상대적으로 큰 관심을 받지 못하고 있다. 고분자 기질에서 발생하는 리튬염 분극현상은 이온의 대류현상이 어려운 구조적 문제점에 기인하며 전지의 수명특성을 크게 저하시킬 수 있다.¹⁶⁾ 고체 고분자 전해질에서 이 문제를 해결하기 위해서는 음이온을 고분자에 고정하여 원천적으로 분극현상을 억제하는 방법이 제안되어 있다.¹⁷⁻¹⁸⁾ 자기-도핑형 고분자 전해질 혹은 단일이온성 고분자 전해질은 단량체형 리튬염을 고분자 중합반응에 이용함으로써 제조할 수 있으며, 리튬염의 분극현상이 일어나지 않는 이상적인 기질을 제공한다.¹⁹⁻²¹⁾ 이러한 단량체형 리튬염에는 lithium methacrylate (LiMA),²²⁾ lithium 2-acrylamido-2-methyl propanesulfonate (AMPSLi),²³⁻²⁴⁾ lithium 4-styrenesulfonate (LSS)²⁵⁾ 등이 있다. 또한 자기-도핑형 고분자 전해질은 고전압에서 우수한 전기화학적 안정성을 보여주고 있는데, 분해가 시작되는 음이온이 고분자 기질에 고정되어 있기 때문으로 해석되고 있다. 하지만 이러한 특징으로 인해 일반적으로 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 수준의 낮은 상온 이온전도도가 관찰되고 있으며 이에 대한 해결이 필요한 상황이다. 고체 고분자 전해질의 고온 용융성은 탄화수소 사슬로 이루어진 고분자 기질에 의해 발생하며, 약 150°C 이상으로 가열할 경우 액체상으로 용융될 가능성이 존재하기 때문이다. 물론 상온에서는 용융 및 분해가 발생하지 않지만, 유동성을 가지는 고분자 전해질을 고려할 때, 장기적 측면의 형태 안정성 확보 또한 중요한 요소라고 할 수 있다.

본 연구에서는 리튬염 분극을 억제하기 위한 자기-도핑 특성과 형태 안정성을 제공하기 위한 가교 특성이 동시에 확보된 고체 고분자 전해질을 합성하고 조성이 물리화학적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 구체적으로 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (POEM), 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid (AMPS) 및 glycidyl methacrylate (GMA)를 기반으로 하는 공중

합체를 합성하고 AMPS와 Li_2CO_3 와의 산염기 반응 및 GMA의 에폭시 가교결합을 유도하였다. 합성된 고분자 전해질의 열적 특성 측정을 통해 조성이 POEM의 결정용융 온도에 미치는 영향을 평가하였으며 전기화학적 측정을 통하여 가교결합형 고분자 전해질의 이온전도 및 고전압 안정성을 평가하였다. 또한 고분자 전해질을 필름으로 제조하여 기초적인 기계적 물성을 측정하였다.

2. 실험

고분자 합성의 단량체는 Aldrich Co.에서 구입한 AMPS(99%), POEM(1100 g mol^{-1}), GMA(97%)를 사용하였으며, AMPS와 반응을 위한 리튬화합물로 Li_2CO_3 (탄산리튬, 99%)를 이용하였다. 라디칼중합의 개시제는 Fluka Co.에서 구입한 BPO(benzoylperoxide, 95%)를 사용하였고, 페놀프탈레인을 산염기 적정에 지시약으로 이용하였으며 Aldrich Co.에서 구입하였다. 그 밖에 삼전약품에서 구입한 THF(tetrahydrofuran), 메탄올, n-헥산을 일반적인 용매로 사용하였다. 고분자 합성 및 전해질 제조의 방법을 간단하게 설명하면 다음과 같다. 먼저 POEM 15 g, AMPS 1.7 g, GMA 1.6 g을 둥근 플라스크에 도입하고 메탄올 50 mL를 첨가하였다. 다음으로 질소분위기로 30분간 치환한 뒤, 반응기를 60°C로 가열하고, 메탄올에 녹인 BPO 0.1 g을 넣어 24시간 동안 교반하였다. 합성이 끝난 고분자 용액은 n-헥산에 침전시켜 미반응 물질을 제거하였으며, 얻어진 고분자는 65°C에서 24시간 동안 진공 건조하였다. 다음으로 증류수가 도입된 둥근 플라스크에 소량의 합성한 고분자를 녹이고 페놀프탈레인을 두 · 세 방울 넣었다. 그리고 Li_2CO_3 를 녹인 증류수 용액을 천천히 적하하여 고분자 용액이 분홍색으로 변하는 지점을 확인, AMPS의 양을 계산하였다. 이를 바탕으로 합성된 고분자 전체를 메탄올에 녹이고 당량의 Li_2CO_3 를 도입하여 30°C에서 24시간 교반하였다. 반응 후 남아있는 메탄올은 증발기를 이용해 증발시키고 남은 전해질은 60°C 진공오븐에서 24시간 건조하였다. 또한 가교반응을 위해 건조된 고분자는 100°C에서 추가적으로 가열되었다. 고분자의 특성피크는 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, JASCO, 480 plus)을 이용하여 분석하였으며, DMSO- d_6 를 용매로 사용한 $^1\text{H-NMR}$ (proton-nuclear magnetic resonance, Bruker DPX, 500 MHz)을 통해 조성을 계산하였다. 고분자 전해질의 이온전도도는 Potentiostat(Solartron, 1470E multichannel cell-test system)을 통해 측정하였으며, 전기화학적 평가는 LSV(linear sweep voltammetry)를 통하여 측정되었다. 또한 고분자 전해질 필름의 기계적 물성은

UTM(universal testing machine, Instron Instrument 3344R)을 사용하여 평가하였으며 열전이특성은 가열속도는 $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 로 진행된 DSC(differential scanning calorimetry, TA instruments, Q10)를 통해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

가교결합형 고분자전해질 제조를 Fig. 1에 나타내었다. POEM과 GMA는 메타크릴레이트 형태의 단량체로서 아크릴레이트인 AMPS보다 일반적으로 라디칼 중합성이 낮지만, 장시간의 반응에서는 다양한 조성의 공중합체를 얻을 수 있다. 또한 제조된 공중합체 poly(POEM-co-AMPS-co-GMA)의 AMPS는 술폰산이 존재하는데, 이미 보고된 방법²⁴에 의해 Li_2CO_3 로 처리하면 술폰산 리튬으로 전환이 가능하다. GMA의 에폭시는 자체적인 개환반응이 진행되지 않는 안정성이 있으나, 술폰산 음이온과 같은 전자공여기의 존재하에서는 고온에서 개환 및 가교결합이 진행될 수 있다. 이와 같은 전체 반응 중, 처음 단계에서 합성된 poly(POEM-co-AMPS-co-GMA) 공중합체들의 조성을 Table 1에 요약하였다. 각 조성은 Li_2CO_3 에 의한 적정 및 $^1\text{H-NMR}$ 에서 관측된 특성피크의 면적비로 계산되었으며, 특징적으로 GMA의 함량을 2, 7, 16, 22 mol%로 변화시킨 공중합체가 합성되었다. 이를 통하여 가교결합부분인 GMA의 함량이 이온전도도 및 기계적 물성에

미치는 영향을 관찰할 수 있을 것이다. 또한 사용한 POEM은 EO(ethylene oxide)기가 분자당 23개로서 POEM과 AMPS가 1:1 mol비로 존재할 경우, Li_2CO_3 처리하면 [EO]:[Li]비율은 23:1이 된다. 이렇게 계산된 예상 [EO]:[Li]비율을 Table 1에 함께 나타내었다. 한편, POEM에 존재하는 EO그룹은 자체적으로 결정을 형성하는데, 조성에 따라 결정용점이 변화하는 특징이 있다. 이를 관찰하기 위하여 합성된 poly(POEM-co-AMPS-co-GMA)의 DSC를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. GMA의 함량이 2 mol%인 Ta의 경우 결정용점은 32°C 이지만 7, 16, 22 mol%로 증가할수록 용점이 29°C , 28°C , 26°C 로 서서히 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 GMA가 분자내에 불규칙하게 분포함으로써 POEM의 결정화를 방해하고 그 결과, Td로 진행될수록 많은 GMA의 존재로 인해 크기가 작은 결정이 형성되기 때문으로 해석할 수 있다. 한편 AMPS의 경우 Td로 진행될수록 감소되지만 POEM 결정의 용융점 또한 감소되는 것으로 봐서 GMA만큼의 영향력은 없는 것으로 사료된다. Fig. 3에는 출발물질인 poly(POEM-co-AMPS-co-GMA)와 Li_2CO_3 처리 및 가열

Table 1. Compositions of poly(POEM-co-AMPS-co-GMA)s

Run	POEM : AMPS : GMA		Expected [EO]:[Li]
	Molar ratio (%) ^a	Weight ratio (%) ^a	
Ta	46:52:2	82:17:1	20:1
Tb	52:41:7	86:13:1	29:1
Tc	44:40:16	82:14:4	25:1
Td	39:39:22	79:15:5	23:1

^a Calculated by titration method and $^1\text{H-NMR}$.

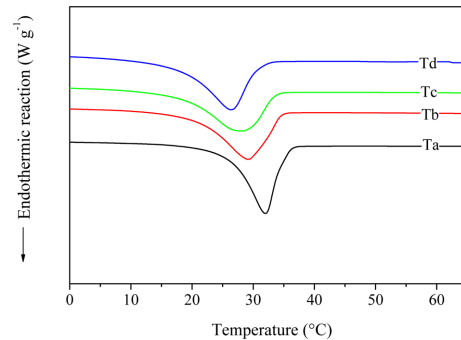


Fig. 2. DSC thermograms of poly(POEM-co-AMPS-co-GMA) as a function of composition.

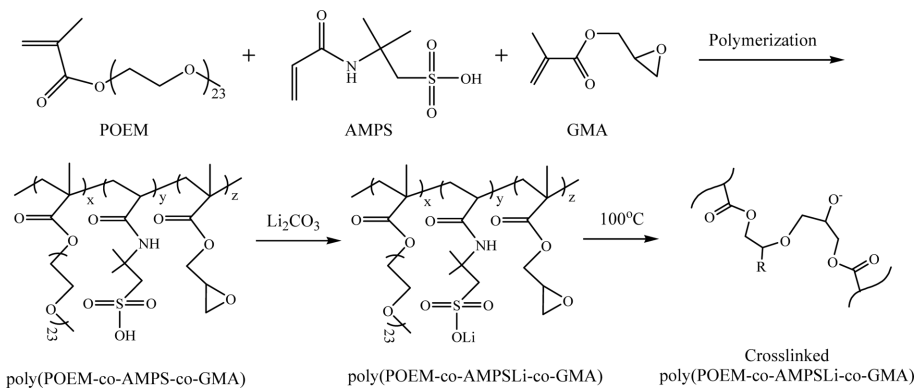


Fig. 1. Synthesis of poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) based crosslinked polymer electrolyte.

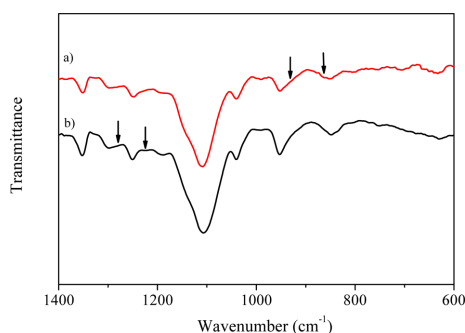


Fig. 3. FT-IR spectra of pristine poly(POEM-co-AMPS-co-GMA) (a) and crosslinked poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) after lithiation (b).

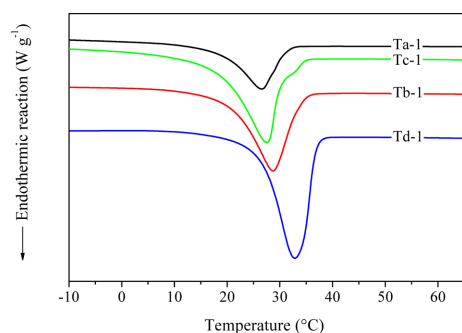


Fig. 4. DSC thermograms of poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) as a function of composition after Li_2CO_3 treatment of sulfonic acid.

후 제조된 가교결합형 poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA)의 FT-IR을 나타내었다. 먼저 poly(POEM-co-AMPS-co-GMA)에서는 GMA 에폭시의 특성피크인 860 cm^{-1} (C-O) 및 이웃피크와 중첩되지만 937 cm^{-1} (C-O-C)에서 흡수가 관찰된다. 하지만 가교결합 후 에폭시피크가 대부분 사라짐을 알 수 있고, 술폰산이 술폰산 리튬으로 변화하면서 1233 cm^{-1} 와 1281 cm^{-1} 에서 새로운 피크가 나타남을 알 수 있다. 또한 본 논문에는 나타나지 않았지만 가교결합이 진행된 뒤 얻어진 고분자는 용매인 메탄올에 녹지 않고 팽윤상태로 존재하였다. 따라서 술폰산과 Li_2CO_3 와의 반응 및 에폭시 개환에 의한 가교결합이 예상대로 진행되었다고 판단할 수 있다. 다음으로 고분자내 리튬이 도입되면 리튬이온과 EO그룹사이의 배위결합이 가능해지고, 결과적으로 분자구조가 변화될 수 있다. 또한 가교결합은 고분자 사슬과 사슬을 묶는 역할을 하기 때문에 추가적인 분자구조의 변경이 가능하다. 이러한 기본적인 변화를 관찰하기 위하여 가교결합된 poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA)의 DSC를 측정하여 Fig. 4에

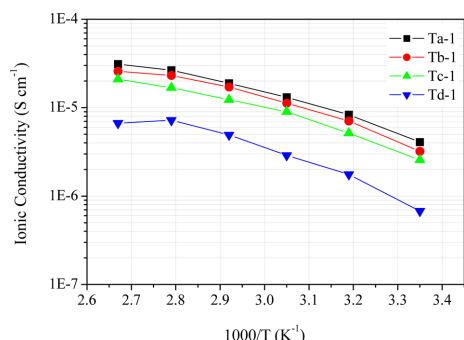


Fig. 5. Temperature dependant ionic conductivities of crosslinked poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA)s.

나타내었다. 그 결과, 흥미롭게도 Fig. 2에서 보여주었던 POEM의 결정용융점 경향성이 반대로 관찰되었는데, Td-1(Td를 출발물질로 하여, Li_2CO_3 처리 및 가교결합이 완료된 전해질)의 경우 33°C 의 용점이 확인되었다. 즉 처리전 26°C 의 용점이 33°C 로 증가하였지만 Ta의 경우 반대로 32°C 에서 27°C (Ta-1)로 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 두 가지 측면에서 고려해볼 수 있다. 첫 번째는 리튬의 도입으로 인한 EO그룹사이의 배위결합 가능성이다. 자기-도핑형 고분자전해질에서 리튬이온이 도입되면 POEM의 EO그룹이 리튬과의 배위결합을 형성하여 자체적인 결정형성을 방해하게 된다. 그 결과 결정용융점이 감소한다는 결과들이 많이 보고되고 있다.²⁶⁾ 따라서 Ta에서 발생한 용점감소는 이러한 원인으로 해석할 수 있다. 두 번째는 에폭시의 개환 및 가교반응이다. 고온에서 에폭시의 개환은 친핵성 술폰산 음이온이 중요한 역할을 할 것으로 예상되는데, 만약 반응에 참여하게 되면 일부 AMPS역시 가교결합에 참여하게 된다. 또한 가교전 많은 양의 GMA는 자유롭게 움직이며 POEM의 결정형성을 방해할 수 있지만 일단, 가교에 참여하게 되면 움직임이 제한될 수 있다. 따라서 가교후 움직임이 제한된 GMA와 AMPS에 의해 POEM의 결정형성이 향상될 수 있고 또한 가교밀도가 높을 경우, 전체적으로 고분자의 감소된 유동성이 결정형성에 유리하게 작용할 수 있다. 이러한 효과는 에폭시가 많이 함유된 Td-1에서 크게 나타났다고 할 수 있다. 다음으로 제조된 가교형 고분자전해질의 이온전도도 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 외부에서 별도의 리튬염이 첨가되지 않는 자기-도핑형 고체 고분자전해질은 일반적으로 $1.0 \times 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$ 수준의 이온전도도를 보여주고 있다. 이는 고정된 음이온으로부터의 전도도 기여를 기대할 수 없기 때문이다. 또한 가교결합이 진행되면 그물망 고분자사슬 사이에서 PEO[poly(ethylene oxide)]의 음

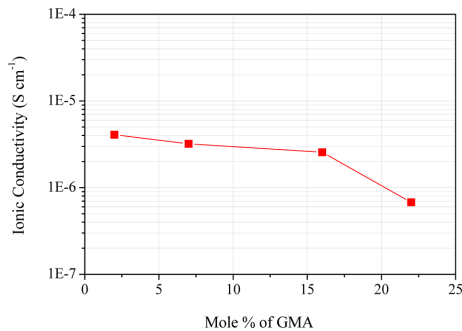


Fig. 6. Room temperature ionic conductivities of cross-linked poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) as a function of GMA mole fraction.

직입이 더욱 저하되기 때문에 더욱 낮은 이온전도도가 예상된다. 하지만, 가교형 poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA)를 이용한 본 실험에서는 조성에 따라 차이가 있지만 $6.76 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 에서 $4.08 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 까지의 높은 상온 이온전도도가 관찰되었다. 따라서 자기도핑을 통한 이온의 분극현상억제와 가교결합을 통한 고온 안정성 향상이 만족됨과 동시에 높은 수준의 이온전도도 또한 확보될 수 있음을 제시하는 결과라고 할 수 있다. 한편 관찰된 이온전도도는 조성에 따라 차이를 보이고 있는데, GMA의 함량에 따라 분류한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. GMA는 가교결합에 필요한 부분이지만 리튬이온을 제공하는 AMPS 및 리튬이온을 용해시킬 수 있는 POEM과는 달리, 많을수록 이온전도도의 하락이 예상된다. 실제적으로 GMA가 가장 적은 2 mol%에서 $4.08 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 가장 높은 이온전도도가 관찰되었다. 이어서 GMA함량이 증가함에 따라 이온전도도가 점차 감소되어 22 mol%에서 최소 $6.76 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값이 관찰되었다. 따라서 본 실험에서는 가교밀도를 어느정도 유지하면서 이온전도도의 급격한 저하가 없는 수준이 GMA 16 mol%라고 할 수 있다. 다음으로 자기-도핑형 고분자전해질은 이온의 분극현상을 억제하는 장점과 동시에 고전압에 대한 우수한 안정성을 보여준다. 이것은 분해가 촉발되는 음이온이 고분자 사슬에 고정되기 때문으로 본 실험에서도 이를 확인하기 위해 LSV를 측정하여 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 스테인레스 강을 작동전극으로 활용한 실험에서 6 V까지 안정적임을 확인할 수 있다. Fig. 8에는 가교결합형 고체 고분자전해질의 기초적인 응력-변형곡선을 ASTM-D-1822L의 조건에 따라 제작된 dog-bone형 필름의 사진과 함께 나타내었다. GMA함량이 7 mol%인 Tb-1을 활용한 실험에서 0.11 MPa의 탄성율과 270%의 변형율이 관찰되었다. 탄성율의 경우, 일반적인 고체 고분자전해질에 비해

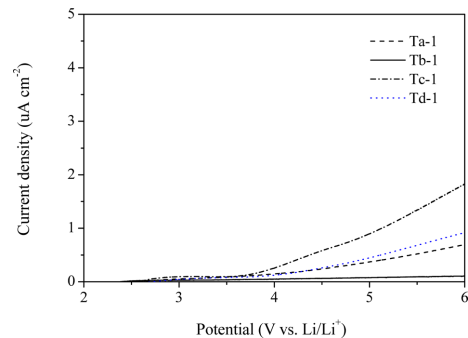


Fig. 7. Linear sweep voltammograms of poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) at 25°C (scan rate 1 mV s^{-1} working electrode: stainless steel; reference and counter electrodes: lithium metal).

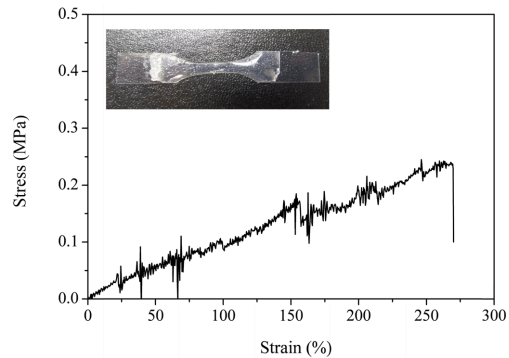


Fig. 8. Stress vs strain curve and dogbone-shaped film for the crosslinked poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA) (Tb-1).

다소 작지만 변형율은 상당히 큰 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서 제조된 가교형 고체 고분자전해질의 우수한 이온전도도는 이러한 부드러운 특징의 기계적 물성에도 기인한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 조성의 가교형 poly(POEM-co-AMPSLi-co-GMA)를 제조하여 GMA성분이 POEM의 결정용융온도 및 이온전도도에 미치는 영향을 평가하였다. 먼저 공중합체에서 GMA는 고분자사슬에 불규칙하게 존재함으로써, 그 양이 증가하면 POEM의 결정형성을 방해하는 역할을 하는 것으로 판단되었다. 하지만 GMA가 개환되어 가교결합이 진행되면 분자사슬의 유동성이 감소하여 POEM의 결정형성이 증가하고 결과적으로 용융온도가 증가하는 것으로 추측된다. 물론 이러한 현상은 22 mol% 이상의 GMA에서 관찰되었다. 이온전도도의 경우, 비록 GMA의 함량이 증가할수록 감

소하지만 최고 $4.08 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값이 얻어졌고, 유동성 기질을 갖는 재료의 합성을 통해 16 mol% 까지 $2.56 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 의 값이 유지되었다. 또한 음이온이 고정된 자기-도핑형 전해질로서 상온에서 6 V까지 우수한 전압안정성을 확보할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 자기-도핑을 통한 이온의 분극현상 억제와 고전압 안정성을 확보하고, 가교결합을 통한 고온 안정성을 기대할 수 있는 재료를 제시하였다. 또한 자기-도핑과 가교결합의 특징에도 불구하고 유동성있는 재료를 제조함으로써 높은 상온 이온전도도를 확보할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(교육부)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. J. Saunier, F. Alloin, J. Sanchez, and G Caillon, 'Thin and flexible lithium-ion batteries: investigation of polymer electrolytes' *J. Power Sources*, **119-121**, 454 (2003).
5. S. Zhang, L. Yang, and Q. Liu, 'Single-ion conductivity and carrier generation of polyelectrolytes' *Solid State Ionics*, **76**, 121 (1995).
6. F. Dias, L. Plomp, and J. Veldhuis, 'Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries' *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
7. M. Watanabe, H. Tokuda, and S. Muto, 'Anionic effect on ion transport properties in network polyether electrolytes' *Electrochimica Acta*, **46**, 1487 (2001).
8. L. Sperling, 'Introduction to Physical Polymer Science' 201, Wiley Interscience, New York (2001).
9. E. Gomez, A. Panday, E. Feng, V. Chen, G. Stone, A. Minor, C. Kisielowski, K. Downing, O. Borodin, G. Smith, and N. Balsara, 'Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes' *Nano Letters*, **9**, 1212(2009).
10. W. Young, and T. Epps, III, 'Ionic conductivities of block copolymer electrolytes with various conducting pathways: sample preparation and processing considerations' *Macromolecules*, **45**, 4689(2012).
11. A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, 'High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers' *Electrochimica Acta*, **43**, 1177 (1998).
12. Y. Ikeda, Y. Wada, Y. Matoba, S. Murakami, and S. Kohjiya, 'Characterization of comb-shaped high molecular weight poly(oxyethylene) with tri(oxyethylene) side chains for a polymer solid electrolyte' *Electrochimica Acta*, **45**, 1167 (2000).
13. P. Jannasch, 'Ion conducting electrolytes based on aggregating comblike poly(propylene oxide)' *Polymer*, **42**, 8629 (2001).
14. D. Kim, J. Song, and J. Park, 'Synthesis, characterization and electrical properties of the novel polymer electrolytes based on polyesters containing ethylene oxide moiety' *Electrochimica Acta*, **40**, 1697 (1995).
15. J. Acosta, and E. Morales, 'Structural, morphological and electrical characterization of polymer electrolytes based on PEO-PPO blends' *Solid State Ionics*, **85**, 85 (1996).
16. 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).
17. J. Cowie, and G. Spence, 'Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes' *Solid State Ionics*, **123**, 233 (1999).
18. X. Sun, and C. Angell, 'New single ion conductors ("polyBOP" and analogs) for rechargeable lithium batteries' *Solid State Ionics*, **175**, 743 (2004).
19. H. Allcock, D. Welna, and A. Maher, 'Single ion conductors-polyphosphazenes with sulfonimide functional groups' *Solid State Ionics*, **177**, 741 (2006).
20. 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).
21. 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).
22. 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).
23. 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).
24. J. Sun, D. MacFarlane, and M. Forsyth, 'Lithium polyelectrolyte-ionic liquid systems' *Solid State Ionics*, **147**, 333 (2002).
25. P. Park, Y. Sun, and D. Kim, 'Blended polymer electrolytes based on poly(lithium 4-styrene sulfonate) for the rechargeable lithium polymer batteries' *Electrochimica Acta*, **50**, 375 (2004).
26. S. Ryu, 'Effect of lithium ion concentration on thermal properties in novel single-ion polymer electrolyte' *Polymer Journal*, **40**, 688 (2008).