

Bisphenol A ethoxylate diacrylate를 가교제로 사용한 PEO계 고분자 전해질의 전기화학적 특성 및 물성

김석구 · 강영구[†] · 이희우* · 이창진

한국화학연구소 화학소재부, *서강대학교 화학공학과
(2001년 3월 28일 접수)

Electrochemical Characterization and Mechanical Properties of PEO-like Solid Polymer Electrolyte Based on Bisphenol A Ethoxylate Diacrylate

Seok Koo Kim, Yongku Kang[†], Hee-Woo Rhee*, and Changjin Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100 Jang-dong, Yousong-ku, Taejeon, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sogang University, 1 Shinsu-dong, Mapo-ku, Seoul, Korea

[†]e-mail : ykang@kRICT.re.kr

(Received March 28, 2001)

요약: Bisphenol A ethoxylate diacrylate를 가교제로 사용하여 PEO계 고분자 고체전해질을 제조하였으며, 이의 전기화학적 특성 및 기계적인 물성을 조사하였다. 제조된 고분자 고체전해질은 이온전도도를 높이기 위해 비휘발성의 PEGDMe [poly(ethylene glycol) dimethyl ether]를 가교제로 도입하였다. 첨가된 PEGDMe 함량이 높을수록 전기전도도는 증가하였다. 최대 이온전도도는 30에서 1.0×10^{-3} S/cm [Bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=15), PEGDMe250 80 wt%, LiCF₃SO₃]이었다. 제조된 고분자 전해질의 인장강도는 0.4~5 MPa이었으며 $\phi=3$ mm 봉에 대해 90° 및 180°의 굽힘에도 균열을 발생하지 않았다. 리튬 기준전극에 대해 4.5 V 이상의 산화전위에도 전기화학적으로 안정하였다.

ABSTRACT: PEO-like solid polymer electrolytes based on bisphenol A ethoxylate acrylate were synthesized and their electrochemical properties and mechanical stability were studied. Low molecular weight poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDMe) was added to increase the conductivity of the electrolyte. The maximum conductivity of the resulting polymer electrolyte was found to be 1.0×10^{-3} S/cm [Bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=15), PEGDMe250 80 wt%, LiCF₃SO₃] at 30 °C. Tensile strength of the free standing polymer electrolyte films was measured to be in the range of 0.4~5 MPa and these polymer electrolyte films did not show a crack even in 90° and 180° bending against $\phi=3$ mm bar. These electrolytes showed oxidation stability up to 4.5 V vs. lithium reference electrode.

Keywords: bisphenol A ethoxylate diacrylate, PEO, PEGDMe, polymer electrolytes, UV-curing.

서 론

전자, 통신산업의 급속한 팽창으로 에너지 밀도가 큰 2차 전지의 개발에 많은 관심이 집중되어 왔다. 그 중 가장 각광을 받고 있는 것 중의 하나가 리튬-

고분자 2차 전지이다. 특히 폴리에틸렌 옥사이드[poly(ethylene oxide), PEO]계 고분자 전해질은 유기용매가 함유된 하이브리드형 또는 겔형 고분자 전해질에 비하여 휘발성이 있는 전해질 용액이 포함되어 있지 않아 전지제조 공정에 유리하고, 또한 고용량 급

속 리튬전지에 응용이 가능하다는 장점을 지니고 있다. 그러나 이러한 PEO계 고분자 전해질은 상온에서의 전도도가 매우 낮아 그 응용에 많은 제한을 받아왔다. PEO계 고분자 전해질이 상온에서 낮은 전도도를 갖는 이유는 높은 결정성으로 인하여 분자의 사슬 운동이 위축되기 때문이다. 고분자의 결정화도를 낮추어 전도도를 향상시키려는 방법으로 빗살형 또는 가교형 PEO계 고분자 전해질의 합성에 대한 많은 연구들이 진행되었다.¹⁻³

그러나 이러한 빗살형 또는 가교형 PEO계 고분자 전해질도 상온에서의 전도도가 약 10^{-5} S/cm 정도로 상온에서 작동하는 전지에 사용하기에는 충분한 전도도를 가지지 못하였다. 근년에 발표된 논문들에 의하면 저분자량의 poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDMe)를 가교제로 첨가한 경우 전도도가 기존의 PEO계 전해질에 비해 크게 증가한다고 보고하였다.⁴⁻⁷

즉, Kang 등은 poly(ethylene glycol) diacrylate나 tris[2-(acryloyloxy)ethyl] isocyanurate와 poly(ethylene glycol) monomethyl ether acrylate 혼합물을 광가교제로 사용하고 PEGDMe를 첨가하여 고분자 전해질을 제조할 경우 상온에서의 전도도가 최고 $5\sim 7 \times 10^{-4}$ S/cm로 기존의 PEO계 전해질에 비해 증가함을 보고하였다.^{6,7} 그러나 이렇게 제조된 광가교형 고분자 전해질은 박막 형태로는 쉽게 얻어지나 기계적 물성이나 유연성이 부족하여 전지제조 공정에서 요구되는 물성을 만족시키지는 못하였다. 기계적 물성이 보강된 고분자 전해질의 제조를 위해 광가교형 고분자와 부직포를 같이 사용하는 방법도 모색되었다.⁸

본 연구에서는 부직포를 사용하지 않고도 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 방법으로 방향족기를 가지는 bisphenol A ethoxylate diacrylate을 가교제로 사용하고 이온전도도 향상을 위해 저분자량의 PEGDMe를 가교제로 첨가하여 고분자 전해질을 제조하였으며, 이렇게 제조된 고분자 전해질의 전기화학적 특성 및 기계적 물성을 연구하였다.

실 험

시 약. Bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/

[phenol]=2) (Aldrich), bisphenol A ethoxylate ([EO]/[phenol]=5, 15) (Aldrich), LiCF_3SO_3 (Aldrich), LiClO_4 (Aldrich), $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$ (3M Co.), 2,2'-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA, Aldrich)은 80 °C에서 24시간 이상 진공 건조 후 사용하였으며, poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDMe, $M_w=250$, Aldrich)은 감압 증류 후 사용하였다. 기타 합성에 사용된 시약은 일반적인 정제과정을 거쳐 사용하였다.

Bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=5)의 합성. Bisphenol A ethoxylate (EO/phenol = 5) (1 g, 1.5 mmol)와 triethylamine (0.302 g, 3 mmol)를 정제된 methylene chloride (100 mL)에 용해한 후 0 °C에서 교반하면서 acryloyl chloride (0.27 g, 3 mmol)을 천천히 적하한다. 약 2시간 반응 후 침전물을 걸러내고 감압 증발한다. 옅은 노란색의 점성을 띠는 액체생성물을 클로로포름에 녹여 물로 여러 번 추출한다. 클로로포름층을 분리하여 MgSO_4 로 건조한 후 감압 증발하여 약 1.16 g의 bisphenol A ethoxylate diacrylate (EO/phenol=5)을 얻는다 (수율 93%). 합성물을 실리카 컬럼 크로마토피 (ethyl acetate:hexane = 1:1, v./v.)로 정제하여 사용하였다.

¹H-NMR δ (ppm): 1.55(s, 6H), 3.65(m, 25H), 3.77(t, 5H), 4.02(t, 5H), 4.24(t, 5H), 5.75(d, 2H), 6.09(q, 2H), 6.35(d, 2H), 6.73(d, 4H), 7.04(d, 4H).

¹³C-NMR δ (ppm): 31.42, 42.05, 64.09, 67.69, 69.49, 70.16, 71.01, 71.18, 114.30, 128.07, 128.67, 131.4, 143.68, 156.95, 166.55.

Bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=15)의 합성. Bisphenol A ethoxylate ([EO]/[phenol]=15) (1 g, 1.5 mmol)와 triethylamine (0.302 g, 3 mmol)을 사용하여 bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=5)와 같은 방법으로 합성하였다.

¹H-NMR δ (ppm): 1.62(s, 6H), 3.68(m, 105H), 3.85(t, 5H), 4.08(t, 5H), 4.31(t, 5H), 5.82(d, 2H), 6.16(q, 2H), 6.45(d, 2H), 6.79(d, 4H), 7.10(d, 4H).

¹³C-NMR δ (ppm): 31.4, 42.0, 64.1, 67.7, 69.5,

70.1, 70.9, 71.2, 114.3, 128.1, 128.7, 131.5, 143.7, 156.9.

고분자 전해질의 제조. 고분자 전해질 용액은 가교제인 bisphenol A ethoxylate diacrylate와 리튬염, 광개시제 (2,2'-dimethoxy-2-phenylacetophenone, 1 wt%) 및 PEGDMe을 혼합하여 상온에서 교반하여 균일한 혼합 조성물로 제조한다. 이 조성물을 유리판 또는 stainless steel 등과 같은 기질 위에 도포한 다음 metal halide 램프 (100 mW/cm²)로 상온에서 2분간 조사하여 박막으로 제조하였다. 모든 실험은 아르곤 분위기 하의 glove box에서 실시하였다.

전기화학적 실험. 제조된 고분자 고체전해질의 이온전도도는 본 연구실에서 제작된 전도도 셀을 이용하여 측정하였다.^{9,10}

전도도 측정에 사용된 전해질의 두께는 약 100 μm 이었다. 전기전도도는 A. C. impedance analyzer (Zahner Elektrik, model IM5d)를 이용하여 1 Hz에서 1 MHz의 주파수 범위에서 임피던스 스펙트럼을 측정 후 이로부터 계산하였다. 온도에 따른 이온전도도 변화를 알아보기 위하여 programmable hot stage (Mettler, model FP82HT)를 사용하여 전해질의 온도를 조절하였다.

전해질의 전기화학적 산화 안정성은 Potentiostat (EG&G사, model 270A)을 이용하여 순환 전압전류법으로 측정하였다. 이때의 작업 전극은 스테인레스 스틸, 니켈 또는 알루미늄 포일을 사용하였으며, 대전극 및 기준 전극으로는 리튬 포일을 사용하였다.

기계적 물성 실험. 제조된 고분자 고체전해질의 인장강도는 Instron사의 Series IX Automated Materials Testing System을 사용하였으며 ASTM-D638에 따라 인장물성을 측정하였다. 인장강도 측정 시 cross-head의 이동속도는 50 mm/min이었으며 50%의 습도 하에서 측정하였다. 박막의 유연성은 ϕ = 3 mm의 봉에 90° 또는 180° 구부러 크랙이 발생하는지를 관찰하였다. 인장강도 실험 및 유연성 실험에 사용하기 위해 유리판 위에 약 100 μm 정도의 두께로 제조된 전해질 막을 유리판으로부터 분리하여 사용하였다.

결과 및 고찰

전해질 제조. 본 실험에 사용된 가교제 및 전해질 박막의 대체적인 구조는 Figure 1과 같다. 광가교 후 전해질 박막을 IR 스펙트럼으로 조사한 결과 95 mole% 이상의 아크릴기가 반응한 것으로 판명되었다. 전해질 염, PEGDMe 등이 존재함에도 불구하고 대부분의 아크릴기가 중합하여 광가교에 의한 전해질 박막제조는 유용한 방법임을 알 수 있었다.

이 경우 가소제로 첨가되는 PEGDMe의 함량을 최대 80 wt% 까지 첨가하여도 형태를 유지하는 전해질 막을 얻을 수 있었다. 반면, 에틸렌 옥사이드의 함량이 낮은 bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=2)를 가교제로 사용한 경우에는 PEGDMe의 함량을 30 wt% 보다 적게 사용하면 전

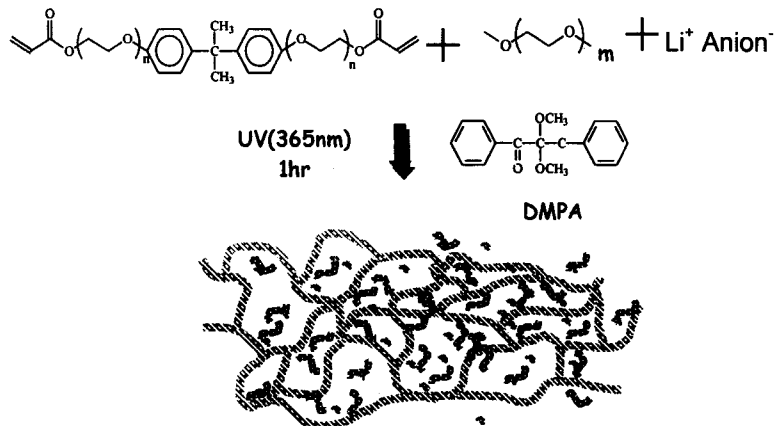


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of the polymer electrolyte.

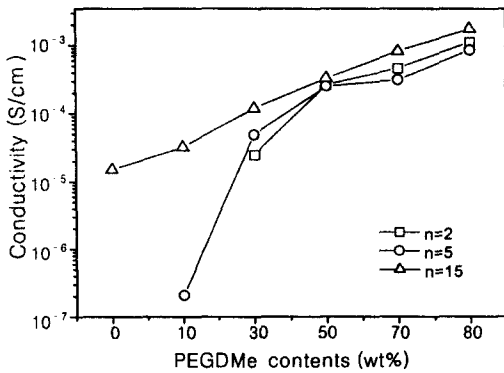


Figure 2. Conductivity dependence on the content of PEGDMe complexed with LiSO_3CF_3 at 30 °C.

해질 염이 조성물에 완전히 용해되지 않아 전해질 제조가 어려웠다.

이온전도도. PEGDMe 함량별에 따른 30 °C에서의 이온전도도를 Figure 2에 나타내었다. 첨가된 PEGDMe의 함량이 증가할수록 이온전도도 역시 증가하였다. 이는 가교제로 poly(ethylene glycol) dimethacrylate를 사용한 경우와 유사한 결과이다.⁶ 가교제의 EO/phenol의 비가 2와 5인 경우의 전도도는 비슷하게 나타났으나, EO/phenol의 비가 15인 경우에는 전도도가 다소 증가하였다. 이는 EO/phenol의 비가 증가할수록 고분자 전해질의 유연성이 증가하여 이온전도에 영향을 주는 고분자의 분절운동(local segmental motion)이 증가하기 때문인 것으로 추정된다. Bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=15)를 가교제, lithium triflate를 전해질 염으로, 그리고 PEGDMe를 80 wt% 사용한 전해질 막의 이온전도도는 약 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다. 이는 PEGDMe 가교제를 첨가하지 않은 것에 비해 약 100배 정도 큰 값이나 PEGDMe (분자량 250, [EO]/[Li]=20) 자체의 이온전도도 $2.85 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 에 비해서는 아직 낮은 값을 가진다.

온도에 따른 이온전도도의 변화를 Figure 3에 도시하였다. 이는 고분자 전해질의 일반적인 온도 특성인 Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)식에 잘 맞는다.

고분자 전해질에서의 이온전도도는 액체 상태에서처럼 이온확산에 의한 것보다는 고분자 매트릭스와 리튬염과의 착체형성 및 고분자 분절운동에 기인한 것이다.¹¹ 따라서 이온전도도는 고분자 매트릭스의 결

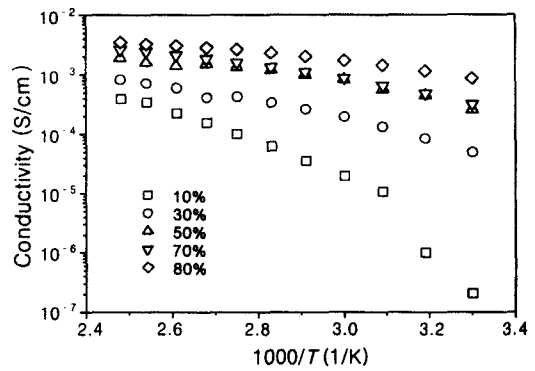


Figure 3. Conductivity dependence on temperature for polymer electrolytes (cross-linker : [EO]/[phenol] = 5, complexed with LiSO_3CF_3) with different content of PEGDMe.

정성 정도와 점도 등에 의해 크게 좌우되며 이러한 이온전도 현상은 이온전도도와 온도와의 상관관계를 밝힘으로써 온도에 따른 활성화에너지의 변화를 유추할 수 있다. 이러한 고분자 전해질의 온도에 관한 특성은 온도에 대해 직선적인 변화를 나타내는 Arrhenius식과는 달리 곡선의 형태를 나타내는 온도 의존성을 보이는 아래와 같은 VTF 식으로 나타난다.

$$\sigma(T) = AT^{1/2} \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right)$$

여기서 $\sigma(T)$ 는 이온전도도, A 는 전도에 관여하는 charge carrier 수, B 는 pseudo activation energy에 해당하며 T_0 은 고분자 사슬의 분절운동이 완전히 사라지는 온도로 보통 $T_0 = T_g - 50$ 의 관계식을 가진다. 이 VTF 방정식은 이온전도가 확산보다는 고분자 사슬의 분절운동에 따른 자유부피의 정도에 좌우된다는 것을 잘 나타내주고 있다.¹² PEGDMe의 함량에 따른 VTF 식의 parameter를 계산하여 Table 1에 나타내었다. Charge carrier의 수에 관여하는 parameter A 의 경우 PEGDMe의 함량이 증가함에 따라 리튬염의 농도가 [EO]/[Li]=20으로 일정하기 때문에 30 wt%를 제외하고는 거의 일정한 값을 보이는 반면 활성화에너지에 관여하는 parameter B 는 PEGDMe의 함량에 따라 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 PEGDMe의 함량이 높아짐에 따라 새로운 이온의 전도 경로가 형성됨을 알 수 있다. 이러

Table 1. VTF Parametrs of the Polymer Electrolytes

PEGDMe content (wt%)	VTF parameter A (S/cm K ^{1/2})	VTF parameter B (K)	T _g (°C)
30	3.74	1447.3	-79.63
50	0.47	726.9	-81.44
70	0.49	648.9	-82.36
80	0.79	589.1	

Cross-linker : bisphenol A ethoxylate ([EO]/[phenol] = 2) diacrylate, [EO]/[Li] = 20.

한 현상은 유기전해액이 첨가된 고분자 전해질에서도 관찰된 바 있다.¹³ 리튬염의 종류에 따른 온도별 이온 전도도를 Figure 4에 나타내었다. 전 온도영역에서 Li(CF₃SO₂)₂N이 LiCF₃SO₃나 LiClO₄보다 높은 이온 전도도 값을 나타내고 있다. 이는 CF₃SO₃⁻나 ClO₄⁻보다 (CF₃SO₂)₂N⁻가 상대적으로 큰 음이온을 가짐으로 인해 낮은 유전율을 갖는 PEO 매트릭스 내에서 리튬염이 더 잘 해리될 수 있기 때문이다.¹⁴

[EO]/[Li]비율에 따른 30 °C에서의 이온전도도 변화를 Figure 5에 도시하였다. [EO]/[Li]=20일 때 가장 높은 이온전도도를 갖는 종 모양의 곡선을 보인다. 전해질 염의 함량이 증가함에 따라 이온전도에 직접 영향을 주는 carrier density가 증가하게 되어 전도도가 증가하게 된다. 하지만 일정 농도 이상 일 경우에는 전해질 염이 고분자 내에서 사슬의 결정화를 유도하게 되어 가교제의 역할을 하게 된다. 이로 인하여 고분자의 유리전이온도(T_g)를 상승시키는 결과가 나타나고, 따라서 고분자의 사슬 운동이 방해 받게 되어 이온의 이동도가 감소하여 전도도가 감소하기 때문인 것으로 설명할 수 있다.¹⁵ 전도도가 감소하는 다른 이유로는 유전상수가 낮은 PEO계 고분자 전해질에서 전해질 염 농도가 증가함에 따라 전하이동에 기여하지 못하는 ion pair가 증가하기 때문인 것으로도 보고되었다.¹⁶ 일정 농도 이상의 전해질 염의 농도에서 고분자 전해질의 전도도가 감소하는 것은 상기의 두 가지 원인이 복합적으로 나타나기 때문인 것으로 사료된다.

기계적 물성. 약 100 μm 정도의 전해질 막을 유리판에서 분리하여 얻어진 free standing 필름에 대해 각 성분의 변화에 따른 기계적 물성을 측정하였다.

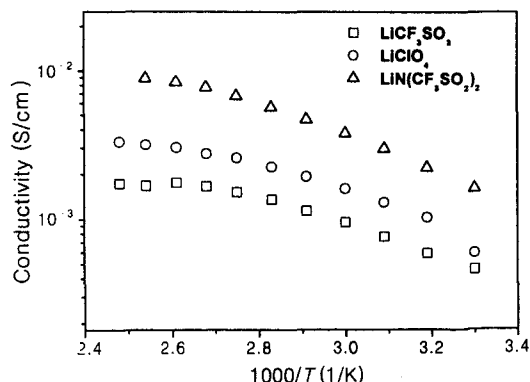


Figure 4. Conductivity of polymer electrolytes (cross-linker : [EO]/[phenol]=2, [EO]/[Li]=20, 70 wt% of PEGDMe) with various lithium salts.

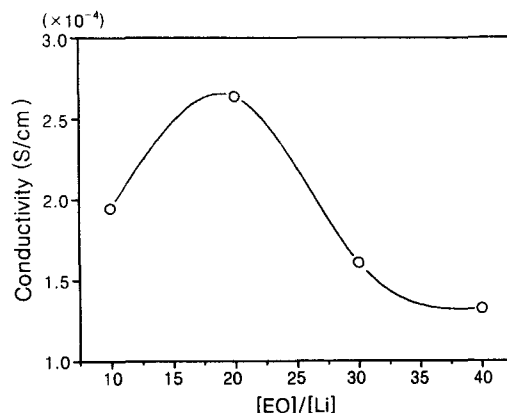


Figure 5. Conductivity as function of salt concentration at 30 °C (cross-linker : [EO]/[phenol] = 2, PEGDMe 50 wt%, complexed with LiSO₃CF₃).

ASTM-D638에 따라 측정된 물성 및 ϕ=3 mm 봉에 대한 굽힘특성을 Table 2에 나타내었다. 측정된 인장강도는 0.4~5 MPa이었으며, 가교제의 EO/phenol의 비율 및 PEGDMe의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 감소하였다. Poly(ethylene glycol) dimethacrylate를 가교제로 사용한 고분자 전해질은 박막으로는 얻을 수 있으나, 인장강도는 매우 취약하여 인장강도 측정기의 측정 한계보다 낮은 정도의 인장강도를 가지며 쉽게 부러지는 경향이 있었다. 그러나 본 실험에서의 bisphenol A ethoxylate diacrylate를 사용한 경우에는 인장강도가 0.4~

Table 2. Tensile Strength and Flexibility of Polymer Electrolytes

	PEGDMe contents (wt%)	tensile strength (Mpa)	percent strain (%)	flexibility	
				90°	180°
bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=2)	30	5.32	34.48	○	△
	50	2.40	38.62	○	○
bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=3)	30	1.54	34.44	○	△
	50	0.59	35.12	○	○
bisphenol A ethoxylate diacrylate ([EO]/[phenol]=5)	0.61	56.78	56.78	○	○
	50	0.42	42.15	○	○

○ : Flexible & no crack. △ : Rather brittle but no crack.

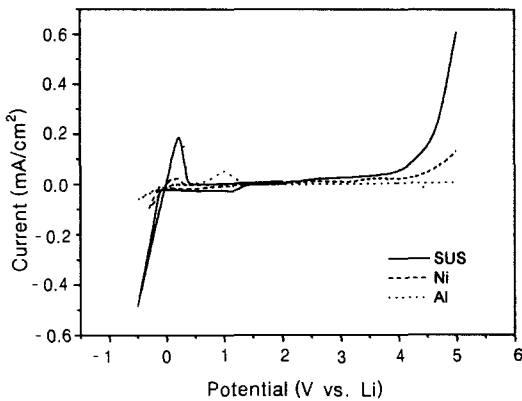


Figure 6. Cyclic voltamogram of polymer electrolyte containing 70 wt% PEGDMe complexed with LiSO_3CF_3 at 30 °C (Scan rate: 10 mV/sec, cross-linker: [EO]/[phenol]=2, [EO]/[Li]=20).

5 MPa 정도로 전지제조 공정에 적합한 정도의 인장강도 및 유연성을 나타내었다.

전기화학적 특성. PEGDMe (70 wt%)를 함유한 전해질의 순환전압전류 그래프를 Figure 6에 나타내었다. 스테인레스 스틸, 니켈 및 알루미늄을 작업전극으로 사용한 경우 모두 리튬 기준전극에 대해 4.5 V이상의 산화전위에서도 열화없이 안정함을 나타내고 있으며, 작업전극에 대해 리튬의 가역적인 산화환원반응을 나타내고 있음을 보여주고 있다. 다음으로 Li | SPE | Li 셀을 제작하여 30 °C에서 시간에 따른 리튬과 전해질간의 계면저항의 변화를 측정하였다. Figure 7에서 보여주는 것과 같이 벌크저항 (R_b)

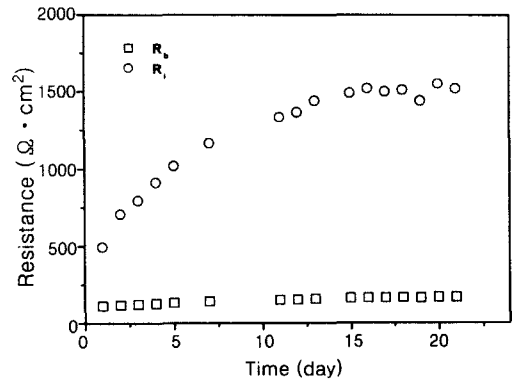


Figure 7. Changes of the bulk (□) and interface (○) resistance of polymer electrolyte complexed with LiSO_3CF_3 at 30 °C as a function of storage time (cross-linker: [EO]/[phenol]=2, [EO]/[Li]=20).

은 시간에 따라 거의 변화가 없으나, 계면저항 (R_i)은 시간에 따라 지속적으로 상승하여 약 12일 정도 후에는 안정한 값을 나타내었다. 계면저항의 상승은 리튬금속과 전해질과의 반응하거나 또는 전해질 자체에 존재하는 소량의 불순물의 영향으로 리튬 금속 표면에 부동태막이 형성되기 때문으로 추정된다.

결론

고분자 고체전해질의 이온전도도 및 기계적 물성을 향상시키고자 저분자량의 PEGDMe250을 가교제 형태로 사용하고 방향족 기를 포함한 bisphenol A ethoxylate diacrylate를 매트릭스로 사용하여 고분자 고체전해질을 제조하였다. 제조된 고분자 고체전해질은 리튬염의 함량이 [EO]/[Li]=20에서 최적의 이온전도도를 나타내었으며 PEGDMe의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가함을 나타내었다. 이렇게 제조된 고분자 고체전해질은 리튬기준전극에 대해 가역적인 산화환원반응을 나타내었으며 4.5 V이상의 산화전위에 대해서도 열화없이 안정함을 나타내었다. 기계적 물성 파악을 위한 인장강도 측정 및 유연성 실험에서 PEGDMe 함량의 증가에 따라서는 상대적인 bisphenol A ethoxylate diacrylate의 함량이 낮아짐으로 인해 인장강도가 낮아지나, EO/phenol 비율이 증가할수록 유연한 특성을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부의 선도기술개발 사업 (과제번호 : 00-G-06-02-A-32)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Smid, D. Fish, I. M. Khan, and G. Zhou, "Silicon-Based Polymer Science", eds. by J. M. Zeigler and F. W. Gordon Fearon, p. 113, American Chemical Society, Washington, 1990.
2. P. M. Blonsky, D. F. Shiriver, P. E. Austin, and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984); H. R. Allcock, S. E. Kuharick, C. S. Reed, and M. E. Napierala, *Macromolecules*, **29**, 3384 (1996); H. R. Allcock, R. Ravikiran, and S. J. M. O'Connor, *Macromolecules*, **30**, 3184 (1997).
3. A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, and M. Watanabe, *Macromolecules*, **32**, 1541 (1999); M. Kono, E. Hayashi, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1521 (1998).
4. I. E. Kelly, J. R. Owen, and B. C. H. Steele, *J. Power Source*, **14**, 13 (1985).
5. K. M. Abraham, Z. Jiang, and B. Carroll, *Chem. Mat.*, **9**, 1978 (1997); K. M. Abraham and Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L136 (1997).
6. Y. Kang, H. J. Kim, E. Kim, B. Oh, and J. H. Cho, *J. Power Sources*, **92**, 255 (2001).
7. Y. Kang, H. J. Kim, E. Kim, B. Oh, and J. H. Cho, *Proc. of Electrochem. Soc.*, **99-25**, 534 (1999).
8. H. Kim, B. Oh, and Y. Kang, *Polym. Bull.*, **44**, 509 (2000).
9. Y. Choi, S. K. Kim, K. H. Chang, and M. H. Lee, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 1118 (1997).
10. H. J. Kim, E. Kim, and S. B. Rhee, *Korea Polym. J.*, **4**, 83 (1996).
11. D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
12. M. M. Armand, "Polymer Electrolyte Reviews", eds. by J. R. McCallum and C. A. Vincent, vol. 1, p. 1, Elsevier, London, 1987.
13. A. M. Christie and L. Christie, and C. A. Vincent, *J. Power Sources*, **74**, 77 (1998).
14. A. Vallee, S. Besner, and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta*, **37**, 1579 (1992).
15. M. Kakihana, S. Schantz, L. M. Torell, and L. Borjesson, "Solid State Ionics, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.", eds. by G. A. Nazri, R. A. Huggins, and D. F. Shriver, vol. 135, p. 351, Mat. Res. Soc., Pittsburgh, 1989.
16. F. M. Gary, "Polymer Electrolytes", chap. 3, The Royal Soc. of Chem., London, 1997.