

에틸렌옥사이드기를 포함하는 폴리스티렌 유도체의 합성과 이온전도특성

박흥선 · 류상욱[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2017년 7월 11일 접수, 2017년 11월 8일 수정, 2017년 11월 29일 채택)

Synthesis of Polystyrene Derivatives Containing Ethylene Oxide Unit and Their Ionic Conductivities

Hong-Sun Park and Sang-Woog Ryu[†]

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received July 11, 2017; Revised November 8, 2017; Accepted November 29, 2017)

초록: 본 연구에서는 에틸렌옥사이드기를 가지는 스티렌 유도체(PEGMS)를 마크로모노머로 합성하였으며, 라디칼 중합을 통하여 단량체 단위당 곁사슬이 정량적으로 도입된 그래프트 공중합체를 제조하였다. 고분자전해질에 대한 전기화학 측정결과, 마크로모노머의 분자량이 클수록 높은 이온전도도가 나타났다. 또한 같은 PEGMS의 분자량에서도 이온전도도는 리튬염의 농도에 따라 변화하였다. 특히 [EO]:[Li] 비율 30:1에서 기질이 결정성에서 무정형으로 전환되었으며 최대 5.11×10^{-5} S/cm의 이온전도도가 관찰되었다. 하지만, 더 높은 리튬이온 농도는 기질의 유리전이 온도를 증가시켰고, 반대로 더 낮은 리튬이온 농도는 기질의 결정성을 억제하지 못하였다. 따라서 높은 이온전도도를 확보하기 위해서 첨가되는 리튬염의 양은 기질의 결정성을 억제하는 수준으로 조절해야 한다.

Abstract: In this study, styrene derivative having ethylene oxide group (PEGMS) was synthesized as a macromonomer, and graft copolymer in which side chains were quantitatively introduced into each monomer unit was prepared by radical polymerization. From the electrochemical measurement of polymer electrolytes, it was found that the higher the molecular weight of macromonomer, the higher the ionic conductivity. Also, the ionic conductivity of the same PEGMS varied with the concentration of lithium salt. In particular, the polymer substrate was converted from crystalline to amorphous at [EO]:[Li] ratio of 30:1 and ion conductivity of up to 5.11×10^{-5} S/cm was observed. However, the higher lithium ion concentration increased the glass transition temperature of the substrate, while the lower lithium ion concentration did not suppress the crystallinity of the substrate. Therefore, the amount of lithium salt for a high ionic conductivity should be adjusted to a level that inhibits the crystallinity of the polymer substrate.

Keywords: polymer, electrolyte, macromonomer, ionic conductivity, crystallinity.

서 론

리튬이온 이차전지는 고에너지밀도, 고출력, 장수명을 갖는 차세대 에너지 저장장치로서 자동차, 전자기기, 항공우주 등 다양한 분야에서의 응용이 폭넓게 진행되고 있다.¹⁻³ 하지만, 액체전해질로부터 발생하는 전해액의 누수와 고전압에서의 분해 특성은 리튬이온 이차전지의 안전성을 위협하고 있으며, 많은 연구가 진행되고 있음에도 불구하고 여전히 해결되지 못하고 있다. 이러한 측면에서 전기화학적 안정성, 편리한 가공성 및 저렴한 재료비 등이 가능한 고체 고분자에 대한 전

해질 응용연구는 전지의 안전성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 대안으로 인식되어 왔다.^{4,5} 고체 고분자로서 리튬염을 녹일 수 있는 전해질은 여러 가지 구조로 제안되었지만 낮은 유리전이온도(T_g)를 갖는 poly(ethylene oxide)(PEO)가 가장 대표적인 전해질로 평가되고 있다.⁶⁻⁹ 하지만, PEO 기반 고분자전해질은 PEO 자체의 결정형성이 가능하여 큰 분자량으로 중합될 경우 부도체에 가까운 이온전도도를 갖는다.¹⁰ 따라서 고분자전해질의 이온전도도를 향상시키기 위해서는 PEO의 결정성을 줄이고 유리전이온도를 낮추기 위한 방안이 필요하며 시안화 알킬기를 가진 실록산기반의 고분자전해질 연구 및 나노사이즈의 세라믹 파우더를 가소제로 사용한 연구 등이 보고되고 있다.^{11,12} 또한 PEO 곁사슬을 고분자 주사슬에 도입시킨 그래프트 공중합체를 통해 이온전도도가 크게 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.^{13,14} 이것은 곁사슬로 도입되는

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

PEO에서 결정형성을 최대한 억제시킬 수 있기 때문이다.¹⁵⁻¹⁷ 한편, 그래프트 공중합체는 일반적으로 사슬을 주사슬고분자에 결합시키는 grafting-onto, 주사슬고분자로부터 사슬을 성장시키는 grafting-from 및 마크로모노머의 직접 중합에 의한 마크로모노머법으로 합성되었다.¹⁸ Higa 등은 methyl methacrylate(MMA)와 4-chloromethylstyrene(CMS)으로 구성된 공중합체, poly(MMA-co-CMS)를 합성하고, 반응을 통해 PEO 결사슬을 grafting-onto 법으로 도입하는 시도를 하였다. 그리고 합성된 고분자에 LiClO₄를 첨가시켜 전해질로 제조하였으며 2×10^{-5} S/cm의 높은 이온전도도를 보였다.¹⁹ 하지만, 큰 분자량의 공중합체와 반응하는 PEO 사슬에서 입체적 장애가 발생할 수 있고, 그 결과 결사슬이 100% 도입될 수 없는 문제점을 가지고 있다. 반대로 마크로모노머법에 의한 전해질용 그래프트 공중합체의 합성은 결사슬의 100% 도입이 이론적으로 가능한데 대표적으로 메타크릴레이트 작용기를 가지는 poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (POEM)의 중합에 따른 다양한 전해질의 합성 연구가 있다.²⁰ 하지만, 상업적으로 구매가 가능한 메타크릴레이트 작용기 이외의 마크로모노머, 특히 에폭시 혹은 스티렌 작용기를 가지는 단량체는 상대적으로 연구가 폭넓게 진행되지 않고 있는데, 전자의 경우 낮은 라디칼 반응성, 후자의 경우 직접합성의 필요성 때문으로 판단된다. 따라서 스티렌 계열의 마크로모노머가 합성될 경우 높은 라디칼 반응성을 가지는 특징으로 인해 메타크릴레이트 마크로모노머와의 공중합체 형성도 가능하게 될 것이다.

본 연구에서는 CMS와 poly(ethylene glycol) methyl ether (PEGME)를 정량적으로 반응시켜 스티렌 작용기를 가지는 마크로모노머, poly[(ethylene glycol methyl ether) styrene] (PEGMS)를 합성하고 이들의 라디칼반응을 통해 100% 결사슬이 도입된 그래프트 공중합체를 중합하였다. 또한 도입된 PEGME의 분자량을 조절하여 높은 이온전도도를 구현할 수 있는 구조를 제시하고자 하였으며 리튬염의 농도가 고분자 전해질의 열적 전이 및 상온 이온전도도에 미치는 영향을 분석하였다.

실 험

재료. 본 연구의 마크로모노머인 PEGMS를 합성하기 위해 CMS(90.0%, TCI), PEGME(평균분자량 350, 550, 750 g/mol, Aldrich) 및 촉매로 NaH(60.0%, 미네랄 오일 분산, Aldrich)를 구입하여 사용하였다. 합성 용매는 THF(tetrahydrofuran, 99.5%, Samchun)이었으며 벤조페논(99.5%, Aldrich)과 나트륨(99%, Aldrich)을 반응시켜 수분을 제거한 후 증류시켰다.

마크로모노머의 합성. 고분자 중합은 DMF(*N,N*-dimethyl formamide, 99.0%, Samchun) 용매 존재 하에서 AIBN(2,2-

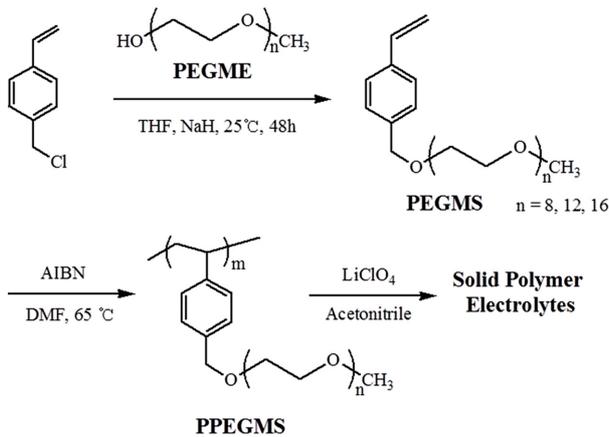
azobisisobutyronitrile, 98.0%, Junsei)을 통하여 개시되었으며 합성 고분자는 THF/*n*-헥산(95.0%, Samchun)(6/4, v/v) 혼합 용매에 침전되었다. 다음으로 고분자전해질을 제조하기 위한 리튬 염으로 LiClO₄(순도 99.99%, Aldrich)를 사용하였고 혼합은 아세토니트릴(99.8%, Aldrich) 용매에서 진행되었다. 간단한 PEGMS의 합성과정은 다음과 같다. 질소 분위기에서 250 mL 2구 플라스크에 PEGME750(25 g, 33 mmol)과 THF(80 mL)를 넣고 교반시킨 후 NaH(3.84 g, 100 mmol)를 넣고 3시간 동안 반응시킨다. 다음으로 THF(20 mL)에 녹인 CMS(10.17 g, 67 mmol)를 0 °C에서 천천히 도입하고 상온에서 2일간 추가적으로 반응시킨다. 합성 후 THF를 제거하고 증류수/클로로포름으로 수회 세척하고 추출하여 *n*-헥산에 침전시켜 과량의 CMS를 제거하였다. 이렇게 얻어진 침전물을 35 °C 진공오븐에서 하루 동안 건조시켜 마크로모노머 C16을 91% (26 g, 30 mmol)의 수율로 얻었다.

고분자전해질의 제조. 플라스크에 합성된 C16 (17.5 g, 20.2 mmol)을 넣고 DMF 70 mL로 녹인 후 10분간 질소 분위기로 만들어 준다. 다음으로 AIBN(0.09 g, 0.55 mmol)을 넣고 65 °C에서 5일 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후, THF/*n*-헥산(6:4)의 비율로 만들어진 혼합용매에 2회 침전시키고 진공오븐에서 35 °C로 하루 동안 건조시켜 53%(9.24 g)의 수율로 고분자를 얻었다. 이렇게 얻어진 고분자를 글로브박스에 넣고 아세토니트릴에 녹인 후 LiClO₄를 첨가하였다. 다음으로 50 °C 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켜 고분자전해질로 제조하였다.

기기분석. 합성의 진행여부를 확인하기 위하여 단계별로 기기분석을 실시하였다. 먼저 구조분석을 위해 ¹H NMR(핵자기공명 분광계, Bruker DPX, 500 MHz), FTIR(적외선 분광광도계, 480 plus, Jasco Co.)를 사용하였으며 합성된 고분자의 분자량 및 분자량 분포는 THF를 용매로 한, GPC(젤투과 크로마토그래피, JASCO HPLC 2000 series, 40 °C, 1 mL/min)로 측정되었으며 폴리스티렌 표준시료를 reference로 사용하였다. 또한 합성된 고분자와 전해질의 열적 특성을 알아보기 위해 DSC(시차주사 열량계, TA Q20, 승온속도 20 °C/min, 온도범위 -90~140 °C)를 사용하였고, 전해질의 이온전도도는 주파수 1 Hz~1 MHz 범위에서 AC 임피던스법을 활용한 전기화학 측정장치(1470E Multichannel Cell-test system, Solartron)를 통하여 계산되었다. 이때 시료의 두께는 1 mm로 제작되었다.

결과 및 토론

마크로모노머는 중합 가능한 기능성기를 말단에 함유한 올리고머로서 comb-like 고분자를 합성하는데 많이 이용된다.²¹ 현재 상업적으로 많이 이용되는 PEO형 마크로모노머는 서론에 언급한 POEM으로서 극성의 메타크릴레이트 기능성기를



Scheme 1. Procedures for the synthesis of PEGMS macromonomer and preparation of PPEGMS-based solid polymer electrolytes.

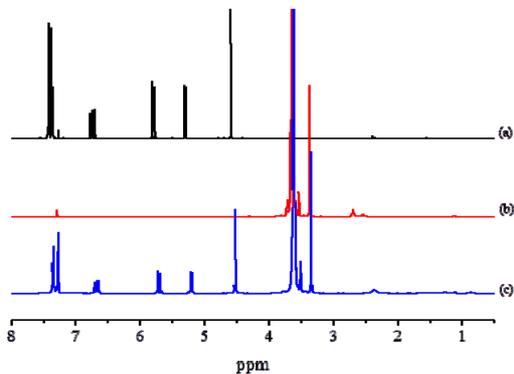


Figure 1. ^1H NMR spectra of 4-chloromethyl styrene (a); PEGME750 (b); synthesized C-16 (c) in CDCl_3 .

이용하여 고분자중합이 이루어진다. 본 연구에서는 상대적으로 많이 연구되지 못한 스티렌 계열의 마크로모노머를 합성하여 고분자 전해질 특성을 평가하고자 하였다. 또한 고분자 전해질의 이온전도도는 분자구조 및 리튬이온과 배위하는 에틸렌옥사이드(ethylene oxide, EO)의 숫자에 의존하는 경향이 있다.²⁰ 이러한 특성을 평가하기 위해 길이가 다른 그래프트 공중합체(PPEGMS)를 합성하였는데 전체적인 합성 과정을 Scheme 1에 나타내었다.

CMS와 분자량이 다른 PEGME는 NaH 촉매하에 정량적으로 반응이 가능한데, 대표적으로 CMS, PEGME(PEGME750) 및 합성된 마크로모노머(PEGMS, C-16)의 ^1H NMR 결과를 Figure 1에 나타내었다.

CMS에서는 스티렌의 이중결합에 기인하는 5.2~6.7 ppm의 피크 3개와 chloromethyl기(- CH_2Cl)에서 발현되는 4.5 ppm의 피크가 관찰되며, PEGME의 EO 특성피크 역시 3~4 ppm에서 나타난다. 이들의 반응으로 합성되는 PEGMS(C-16)는 이중결합, methylether(- CH_2O -) 및 EO의 특성피크가 동시에 나

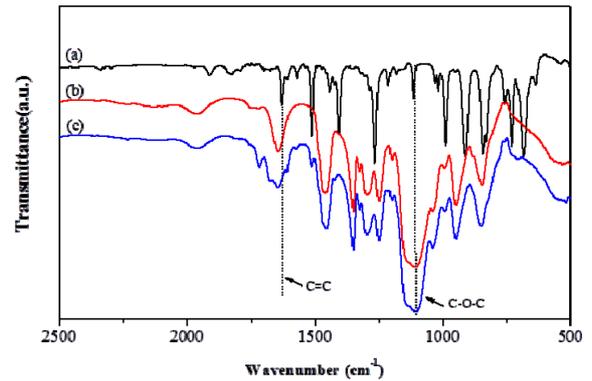


Figure 2. FTIR spectra of 4-chloromethyl styrene (a); PEGME750 (b); synthesized C-16 (c).

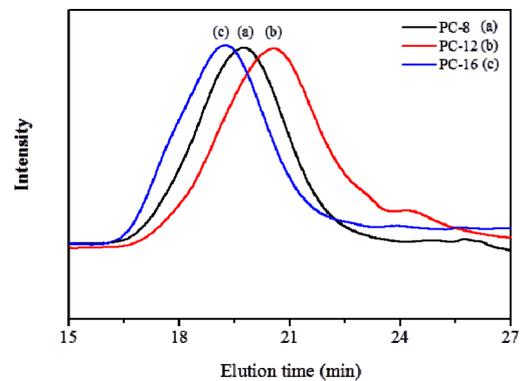


Figure 3. GPC trace of polymers in THF at 40°C .

타나야 하며, 실제로 각각의 위치에서 확인된다. 또한 CMS의 이중결합 특성피크에 있는 수소(6.7 ppm, $\text{CH}=\text{}$) 1개와 PEGME의 말단 methyl기(3.4 ppm, $-\text{CH}_3$) 특성피크에 있는 수소를 적분한 결과, 1:2.95의 비율로 거의 정량적으로 단량체가 합성되었다. 마크로모노머의 합성여부는 FTIR 측정을 통해서도 추정할 수 있는데, 결과를 Figure 2에 나타내었다.

예상대로 합성된 단량체에서는 CMS에서 기인하는 $\text{C}=\text{C}$ 이중결합의 흡수피크가 1629 cm^{-1} 에서 관찰되고, PEGME의 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 에서 발현되는 유사한 흡수피크가 1106 cm^{-1} 에서 확인된다.²² 결과적으로 합성된 마크로모노머는 CMS 및 PEGME를 합쳐놓은 피크로 나타났다. 한편, 마크로모노머 PEGMS의 합성에 사용된 PEGME는 분자량이 350, 550, 750 g/mol이며, 분자내 EO기의 숫자로 살펴보면 각각 8, 12, 16개이다. 이에 근거하여 본 실험에서는 CMS와 분자량 750 g/mol의 PEGME로 합성된 PEGMS를 C-16으로 명명하였다. 따라서 분자량 350, 550 g/mol을 사용하여 합성된 마크로모노머는 각각 C-8 및 C-12가 된다.

Scheme 1의 구조에서 알 수 있듯이 합성된 단량체는 분자량이 크기 때문에 이중결합의 반응성이 낮고, 결과적으로 고분자중합에 많은 시간이 소요된다. 본 실험에서도 초기에

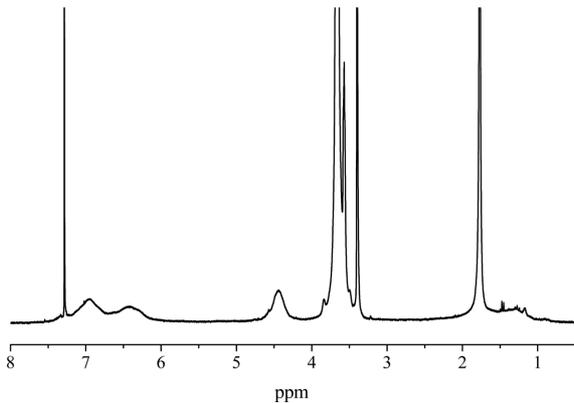


Figure 4. ^1H NMR spectrum of PC-8 after polymerization of macromonomer C-8.

Table 1. Polymerization of PEGMS in MDF Solvent for 5 Days

Sample	PEGMS	M_n^a (g/mol)	MWD
PC-8	C-8	14300	1.46
PC-12	C-12	9400	1.58
PC-16	C-16	19000	1.47

^aEstimated by GPC using PS as standard samples at 40 °C in THF.

65 °C의 온도를 기준으로 1, 2일의 반응시간을 실험하였으나 고분자 수율이 20% 이하로 낮게 나타남을 알았다. 이와 같은 점을 고려하여 5일간의 긴 중합시간을 부여하였으며 50~70%의 수율을 달성하였다. 하지만, 5일의 시간에도 정량적인 수율은 달성할 수 없었는데, 반응시간이 증가할수록 점도 증가로 인한 단량체 확산의 어려움이 있기 때문으로 판단된다. 한편, 합성 후 GPC 결과를 Figure 3에 나타내었다. 일반적인 라디칼 중합과 달리, 세 고분자 모두 비교적 단분산의 분자량 분포를 보여주는데, 1.46~1.58 사이의 값으로 확인되었다. 또한 수평균분자량이 9400~19000 g/mol의 범위에서 관찰되었고, 미반응 마크로모노머가 존재하지 않았다. Figure 4에 나타낸 ^1H NMR 결과를 통해서도 중합을 확인할 수 있는데 마크로모노머의 이중결합에 기인하는 5.2, 5.7 ppm의 피크가 완전히 사라지고, 주사슬에 해당하는 1.0~2.5 ppm의 넓은 피크가 발현되었다. 이들 합성 고분자의 분자량 및 분자량분포를 Table 1에 정리하였다.

다음으로 마크로모노머 분자량이 이온전도도에 미치는 영향을 알아보기 위해 스테인레스강 재질의 대칭셀을 이용하여 25~85 °C 온도범위에서 AC impedance를 측정하였으며, 그 중 25 °C의 Nyquist plot 결과를 Figure 5에 나타내었다. 참고로 semi-circle은 스테인레스강 대칭셀과 같은 blocking electrode에서 리튬이온의 migration에 대한 resistance와 고분자사슬의 dielectric polarization에서 발생하는 capacitance의

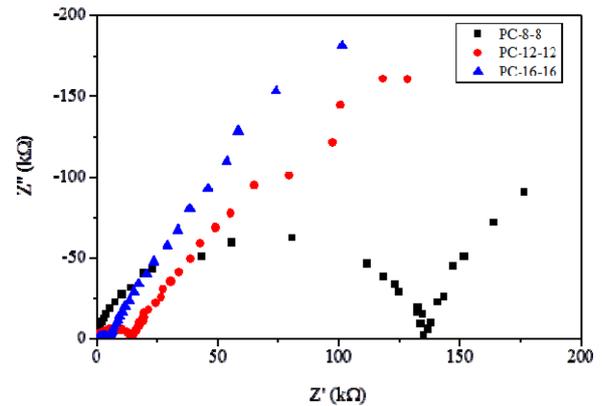


Figure 5. Nyquist plots of polymer electrolytes as a function of macromonomer structure with 1:1 of [EO]:[Li] ratio at 25 °C.

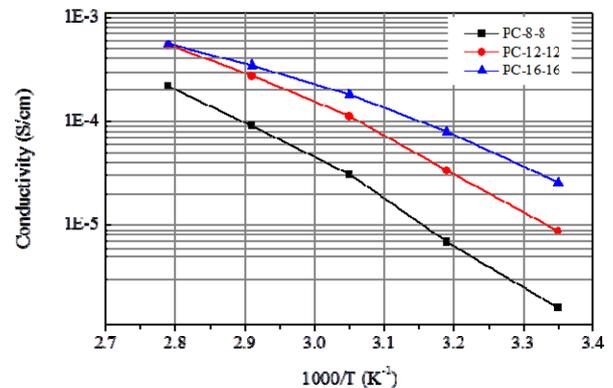


Figure 6. Ionic conductivity of polymer electrolytes as a function of macromonomer structure with 1:1 of [EO]:[Li] ratio.

동시작용으로 발생한다.²³ 앞에서 언급하였지만 분자량이 350, 550, 750 g/mol인 PEGME에는 분자 내 EO기의 숫자가 각각 8, 12, 16개씩 존재한다. 그래서 PEGMS와 LiClO_4 를 1:1 몰비로 반응시킬 경우 [EO]:[Li] 비율은 각각 8:1, 12:1, 16:1이 된다. 이러한 고분자전해질을 제조하여 이온전도도를 측정하였으며, 리튬이온 농도를 나타내는 표시로서 PC-8-8은 [EO]:[Li] 비율이 8:1인 PC-8을 나타낸다. 실험 결과, 고분자 전해질의 저항이 PEGMS의 분자량과 반비례하는 결과를 보였는데, PC-8-8의 경우 135 kΩ의 저항이 관찰되지만 PC12-12, PC16-16에서 각각 15 kΩ, 5 kΩ으로 급격히 감소하였다.

이 결과를 온도별 이온전도도의 함수로서 계산하여 Figure 6에 나타내었다. 상온인 25 °C의 이온전도도를 살펴보면 PC-8-8, PC-12-12, PC-16-16에서 각각 1.6×10^{-6} , 8.8×10^{-6} , 2.6×10^{-5} S/cm로서 EO기의 숫자가 많아질수록 이온전도도가 최대 16배 증가하였다. 이러한 결과는 리튬이온 하나에 대해 배워하는 EO가 많을수록 분자간 유동성이 증가하기 때문으로 해석된다. 물론 16개보다 더 큰 숫자의 EO에 대한 연구가 필요하지만, 결정성 또한 증가하는 점을 고려해야 할 것

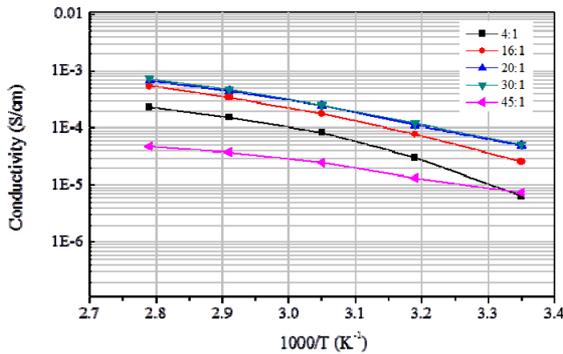


Figure 7. Ionic conductivity of PC-16 series as a function of temperature and [EO]:[Li] ratio.

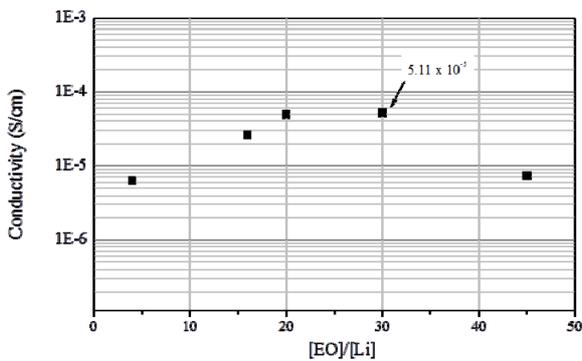


Figure 8. Room temperature ionic conductivity of PC-16 series as a function of [EO]:[Li] ratio.

이다. 실제로 PC-16 자체도 결정형성이 쉽게 진행되는 고분자로서 상온에서 유동성이 극히 제한적이다.

한편, 리튬이온의 농도 역시 이온전도도를 결정하는 중요한 인자로 반드시 고려되어야 한다. 이를 조사하기 위하여 가장 높은 이온전도도를 보여준 PC-16 고분자를 이용하여 다양한 리튬이온 농도를 가진 전해질로 제조하였다. 다음으로 온도범위 25~85 °C에서 측정된 이온전도도를 Figure 7에 나타내었다. 이 결과로부터 PC-16의 이온전도도가 리튬이온의 농도에 직접적으로 영향을 받는다는 것이 명확해졌다. 특히 25 °C 상온의 이온전도도를 별도로 Figure 8에 나타내었는데 최적의 [EO]:[Li] 비율이 30으로서 최적화되고 그때 5.11×10^{-5} S/cm의 값을 나타내었다. 이러한 결과는 PC-16 내에서도 리튬이온의 농도에 따라 고분자의 유동성에 차이가 발생할 수 있음을 추측하게 한다.

일반적으로 고분자의 유동성은 유리전이온도와 결정형성의 유무에 따라 영향을 받는데, 전해질의 구체적인 열적 전이 특성을 평가하기 위하여 DSC를 측정하였으며 결과를 Figure 9에 나타내었다. 앞서서도 언급했지만 리튬염을 포함하지 않은 PC-16에서는 28 °C에서 강한 결정용융 현상을 볼 수 있다. 그리고 [EO]:[Li] 비율이 45:1(PC-16-45)로 아주 미량의

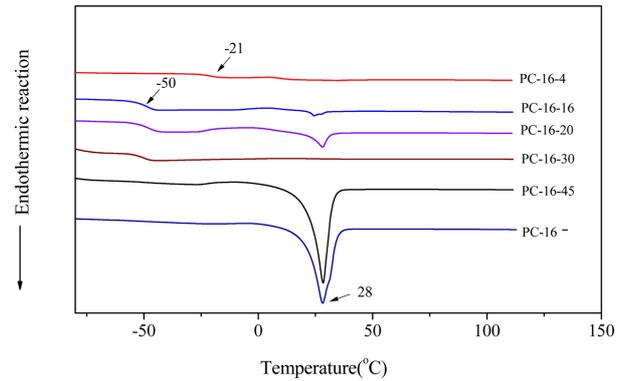


Figure 9. DSC curves for PC-16 series with various Li ion concentration at a scan rate of 20 °C/min.

리튬염을 첨가한 경우 큰 차이가 발생하지 않았다. 하지만, [EO]:[Li] 비율 30:1(PC-16-30)에서는 결정용융 피크가 완전히 사라져있는데, 첨가되는 리튬염에 따라 결정형성이 방해받고 있음을 의미한다.²⁴ 또한 그전에 나타나지 않았던 -50 °C 부근의 유리전이온도가 발현되는데, 고분자전해질이 결정성에서 무정형으로 변화되었다는 반증이다. 특히하게도 리튬염의 농도가 더 높아지는 PC-16-20, PC-16-16의 경우 유리전이온도는 큰 변화가 없지만 28 °C의 용융점이 약하게 재현되는 것도 볼 수 있다. 아직 이유는 명확하지 않지만, 일부 리튬염과 배위하지 못한 EO그룹이 존재하기 때문으로 추측된다. 또한 리튬염의 농도가 가장 높은 PC-16-4에서는 다시 결정형성이 사라지는 대신 유리전이온도도 -21 °C로 크게 증가하여 전해질의 유동성이 감소되었음을 확인하였다. 따라서 EO기반 고분자전해질에 첨가되는 리튬염의 농도는 결정형성을 제어하면서 낮은 유리전이온도를 나타낼 수 있는 수준으로 조절되어야 한다.

결론

본 연구에서는 CMS와 다양한 분자량의 PEGME를 반응시켜 에틸렌옥사이드기를 가지는 스티렌 유도체(PEGMS)를 합성하였으며, 라디칼반응을 통하여 겔사슬이 정량적으로 도입된 그래프트 공중합체로 중합하였다. 또한 리튬염을 도입하여 전해질로 전환하고 이온전도도를 측정하는 결과, PEGME(혹은 PEGMS)의 분자량이 클수록 리튬이온과의 배위가 용이하여 높은 이온전도도가 나타났다. 특히 750 g/mol의 PEGME를 이용한 경우 [EO]:[Li] 비율 16:1에서 2.6×10^{-5} S/cm의 이온전도도가 관찰되었다. 또한 같은 PEGME(혹은 PEGMS)의 분자량에서도 리튬염의 농도에 따라 이온전도도가 변화하였는데, 열적 전이특성을 평가하여 원인을 분석하였다. 그리고 [EO]:[Li] 비율 30:1보다 높은 리튬이온 농도에서 고분자의 결정성이 모두 사라지고 무정형으로 변화되었

다. 하지만, 4:1과 같은 높은 리튬이온 농도는 오히려 고분자 전해질의 유리전이온도를 높여 유동성을 감소시키는 것으로 판단된다. 결과적으로 가장 높은 이온전도도는 [EO]:[Li] 비율 30:1에서 얻어졌으며 5.11×10^{-5} S/cm까지 확보되었다. 따라서 고분자전해질의 유동성을 증가시키고 높은 이온전도도를 얻기 위해서는 기질의 결정형성을 억제하는 수준의 리튬염을 도입해야 할 것이다.

감사의 글: 이 논문은 2015년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2011-0007056).

참 고 문 헌

1. Z. Li, J. Huang, B. Liaw, V. Metzler, and J. Zhang, *J. Power Sources*, **254**, 168 (2014).
2. J. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001).
3. C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Nano Energy*, **33**, 363 (2017).
4. A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **195**, 599 (2010).
5. M. Higa, K. Yaguchi, and R. Kitani, *Electrochim. Acta*, **55**, 1380 (2010).
6. L. Porcarelli, M. A. Aboudzadeh, L. Rubatat, J. R. Nair, A. S. Shaplov, C. Gerbaldi, and D. Mecerreyes, *J. Power Sources*, **364**, 191 (2017).
7. S. Gomari, M. Esfandeh, and I. Ghasem, *Solid State Ionics*, **303**, 37 (2017).
8. K. Pozyczka, M. Marzantowicz, J. R. Dygas, and F. Krok, *Electrochim. Acta*, **227**, 127 (2017).
9. S. Wong, R. Vaia, E. Giannelis, and D. Zax, *Solid State Ionics*, **86**, 547 (1996).
10. Y. Kim, W. Lee, and B. Choi, *Electrochim. Acta*, **45**, 1473 (2000).
11. Y. Lee, G. Song, Y. Kang, and D. Suh, *Electrochim. Acta*, **50**, 311 (2004).
12. F. Croce, G. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
13. W. Meyer, *Adv. Mater.*, **10**, 439 (1998).
14. S. Çelik and A. Bozkurt, *Solid State Ionics*, **181**, 987 (2010).
15. A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, and S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, **43**, 1177 (1998).
16. Y. Ikeda, Y. Wada, Y. Matoba, S. Murakami, and S. Kohjiya, *Electrochim. Acta*, **45**, 1167 (2000).
17. P. Jannasch, *Polymer*, **42**, 8629 (2001).
18. H. Hsieh and R. Quirk, *Anionic Polymerization, Principle and Practical Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
19. M. Higa, Y. Fujino, T. Koumoto, R. Kitani, and S. Egashira, *Electrochim. Acta*, **50**, 3832 (2005).
20. D. Choi and S. Ryu, *Polym. Korea*, **39**, 621 (2015).
21. W. Feast, V. Gibson, A. Johnson, E. Khosravi, and M. Mohsin, *Polymer*, **35**, 3542 (1994).
22. P. Pennarun, P. Jannasch, S. Papaefthimiou, N. Skarpenzos, and P. Yianoulis, *Thin Solid Films*, **514**, 258 (2006).
23. P. Bruce, "Electrical Measurement on Polymer Electrolytes", in *Polymer Electrolyte Reviews-1*, J. MacCallum and C. Vincent, Editors, Elsevier Applied Science, New York, p 237 (1987).
24. G. Kalaigan, M. Kang, and Y. Kang, *Solid State Ionics*, **177**, 1091 (2006).