

PEO/염 고분자 전해질에서의 혼합 음이온 효과

신경희 · 최병구[†]

단국대학교 과학교육과
(1997년 10월 22일 접수)

Mixed Anion Effect in PEO/Salt Polymer Electrolytes

K. H. Shin and B. K. Choi[†]

Department of Science Education, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail: bkchoi@ns.dankook.ac.kr

(Received October 22, 1997)

요약: $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M}=\text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) 고분자 전해질에 대한 혼합 음이온 효과를 impedance spectroscopy법과 differential scanning calorimetry로 분석하였다. $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계는 염이 혼합될 때 비정질상이 증대되는 plasticizing 효과가 나타나고, 따라서 이온 전도도가 증대되는 혼합 음이온 효과를 나타낸다. 그러나 $\text{ClO}_4^-/\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 계는 여러 물리적 성질이 두 단일 염계 사이에서 선형적으로 변하는 것으로 나타났다. 이는 ClO_4^- 와 I^- 이온의 이온 반경 및 격자에너지는 큰 차이가 나지만 ClO_4^- 와 CF_3SO_3^- 이온은 비슷한 값을 갖기 때문인 것으로 분석하였다. 그러나 고분자 복합체가 전체적으로 비정질상이 되는 PEO의 용점 (약 60 °C) 위에서는 이온 전도도는 두 종류의 시료 모두 선형적인 변화를 나타낸다. 따라서 고분자/염계는 특이한 혼합염 효과를 나타내는 이온전도성 유리의 경우와는 달리 서로 다른 이온과 이온 사이의 상호작용이 전도에 큰 영향을 미치지 않음을 나타낸다. PEO/혼합염 계에서는 이온들의 부정렬로 인하여 결정화도에 변화가 일어나고, 이에 따라 이온전도성의 비선형적 변화가 유발되는 약한 혼합 음이온 효과가 나타난다.

ABSTRACT: The mixed anion effect in $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M}=\text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) polymer electrolytes has been studied by using impedance spectroscopy and differential scanning calorimetry. In the $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ systems, the plasticizing effect, which favors the formation of an amorphous phase, appeared when salt was mixed, and hence the ionic conductivity was enhanced revealing an occurrence of the mixed anion effect. In the $\text{ClO}_4^-/\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ systems, on the other hand, several physical properties were found to be changed linearly between two single-salt complexes. These results were caused by the facts that the ionic size and lattice energy of ClO_4^- ions are similar to those of CF_3SO_3^- ions but very different to those of I^- ions. At high temperatures above the melting temperature (T_m) of poly(ethylene oxide) (PEO), the conductivities of both systems were varied linearly with x . It indicated that the ionic conduction in polymer/salt systems were not affected appreciably by the ion-ion interactions between dissimilar ions, which are frequently assigned to be the major source of the mixed alkali effect in ion-conducting glasses. In the PEO/mixed-salt systems, the crystallinity was changed due to disordering of ions and consequently an weak mixed anion effect on the ionic conductivity might appear according to the changes in the phase formation properties below T_m .

Keywords: polymer electrolyte, mixed anion effect, ionic conductivity.

서 론

혼합 알칼리 효과 (mixed alkali effect)는 총 알칼리 이온의 농도는 일정하게 유지하면서 한 종류의 알칼리 이온이 점차적으로 다른 종류의 알칼리 이온으로 치환될 때, 이온의 이동에 관련된 여러 물리적 성질이 단순한 “더하기”로부터 벗어나는 현상이다. 혼합 알칼리 효과의 대표적 성질은 혼합 알칼리 영역에서 이온 전도도가 최소가 되는 현상이며, 산화유리나 β -alumina 등에서 잘 알려져 있다.¹⁻³ 또한 음이온이 혼합될 때 혼합염 영역에서 이온 전도도가 증가하는 현상을 혼합 음이온 효과라고 한다.⁴

Polyethylene oxide (PEO)를 기초로 한 고분자 전해질에 대해서도 혼합염 효과에 대한 연구가 있었다. $[0.5\text{CaI}_2 + 0.5\text{CaBr}_2](\text{PEO})_{15}$, $[(1-x)\text{CoBr}_2 + x\text{LiBr}](\text{PEO})_{16}$, $[(1-x)\text{ZnBr}_2 + x\text{LiBr}](\text{PEO})_{16}$, $[(1-x)\text{LiSCN} + x\text{NaClO}_4](\text{PEO})_8$ 등의 복합체에서는 양이온 또는 음이온의 혼합으로 전도도가 증가하였다.⁵⁻⁸ 이러한 전도도의 증가는 결정질상 보다는 비정질상의 형성을 선호하는 plasticizing 효과 때문인 것으로 설명되었다.^{5,9,10} 그러나 $[(1-x)\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + x\text{LiClO}_4](\text{PEO})_{16}$, $[(1-x)\text{NaSCN} + x\text{KSCN}](\text{PEO})_{12.5}$, $[(1-x)\text{NaBF}_4 + x\text{NaBH}_4](\text{PEO})_4$, $[(1-x)\text{ZnBr}_2 + \text{LiBr}](0.5\text{PEGDME} + 0.5\text{PEO})_{16}$, $[(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{KClO}_4](\text{PEO})_{16}$ 등에서는 두 염계 사이에서 전도도가 선형적으로 변하였다.^{6,7,11-13} 이와는 대조적으로 $[(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{NH}_4\text{ClO}_4](\text{PEO})_{16}$, $[(1-x)\text{LiClO}_4 + x\text{NaClO}_4](\text{EPOXY Resin-PEO IPN})$, $[(1-x)\text{NaSCN} + x\text{KSCN}](\text{PEO})_{12.5}$ 복합체에서는 혼합염 영역에서 전도도가 최소가 되는 혼합 알칼리 효과가 보고된 바 있다.¹³⁻¹⁵ 위의 결과들을 종합해보면, 고분자/혼합염 전해질에서의 혼합 알칼리 효과와 혼합 음이온 효과는 혼합되는 염들의 종류에 따라 다르게 나타나며, 이온전도성 유리나 결정계에서와는 달리 일반적인 법칙이 존재하지 않는 것처럼 보인다.

혼합염 효과에 대한 연구는 Li염, Na염 등과 같은 알칼리염에 관한 것이 대부분이며 NH_4 염에 관한 것은 거의 알려져 있지 않다. NH_4^+ 양이온은 이온반경이 크기 때문에 Li^+ 이온이나 Na^+ 이온과는 달리 PEO의 helix 밖에 존재한다.¹⁶ 따라서 NH_4 염에 대한 혼합염 효과는 Li염이나 Na염에 대한 혼합염 효과

와는 다르게 나타날 것으로 생각된다. 본 연구에서는 $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ 과 $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3](\text{PEO})_{16}$ 전해질 ($x=0, 0.2, 0.35, 0.5, 0.65, 0.8, 1$)에 대하여 이온 전도도와 differential scanning calorimetry (DSC) 데이터를 구하여 혼합 음이온 효과를 알아보았다.

실 험

혼합 고분자 전해질을 제조하기 위해서 먼저 PEO (Aldrich, MW 2×10^6)와 염의 비율을 16 : 1로 혼합한 후 용매 acetonitrile을 첨가한다. 이 용액을 실온에서 대략 24시간 저어주면 점성이 있는 균질 용액이 형성된다. 이것을 테프론 판에 붓고 Ar 분위기에서 24시간 동안 용매를 증발시킨 후에 진공 상자에 넣고 실온에서 24시간 건조시킨다. 다시 110 °C의 온도에서 48시간 이상 가열하면 두께가 50-150 μm 정도인 고체 PEO-염 박막이 형성된다. 완성된 시료를 두개의 스테인레스 스틸 판 사이에 넣고 시료에 일정한 힘 (2 kg중/cm²)이 가해지도록 하여 시료 상자에 장치한 후에 110 °C의 온도에서 3시간 가열하고 다시 서서히 온도를 상온으로 떨어뜨린다. 전도도 측정은 10 °C에서 150 °C까지 0.5 °C/min 율로 온도를 올리고 내려면서 1 °C 간격으로 기록하였다.

이온전도도는 HP4192A impedance analyzer를 사용하여 임피던스를 측정하였으며, 측정주파수 범위는 100 Hz부터 1 MHz까지이다. 이온 전도도는 각각의 온도에서 임피던스 스펙트럼을 분석하여 얻은 bulk 저항을 환산하여 구하였다.

열적 특성은 Shimadzu DSC-50 DSC를 사용하여 구하였다. 시료는 알루미늄 용기로 밀봉하였으며 헬륨 분위기 속에서 측정하였다. 액체 질소로 -120 °C까지 냉각시킨 후 -110 °C부터 200 °C까지의 온도범위에서 10 °C/min의 율로 온도를 올리면서 실험하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1과 2는 $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M}=\text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) 전해질의 열분석 결과이다. 그림에서 유리전이온도 (T_g)는 비정질상이 유리상태에서 고무와 같은 상태로 변하는 온도이며, 융점 (T_m)은

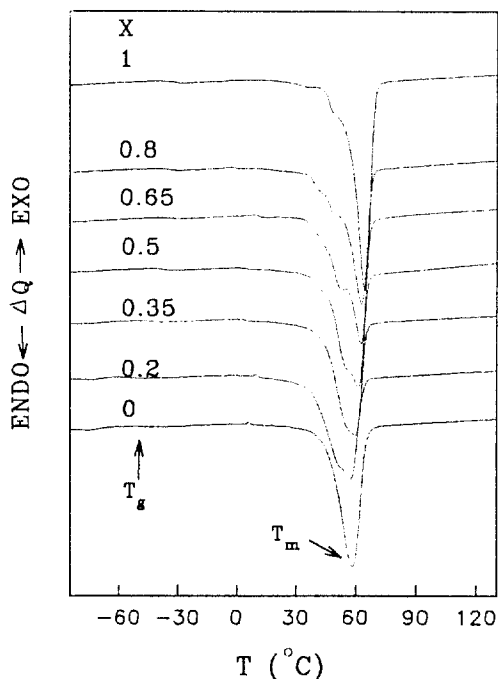


Figure 1. DSC thermogram of $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{I}](\text{PEO})_{16}$ complexes.

결정상 PEO가 녹는 온도이다. 특히, T_m (약 60 °C)에서는 강한 흡열 피크가 관측된다. $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계 시료에서는 음이온이 혼합될 때 T_m 의 흡열 피크가 완만해지면서 40 °C 근처에서 약하지만 새로운 피크가 관측된다. $\text{ClO}_4^-/\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 계 시료에서도 $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계와 마찬가지로 음이온들이 혼합되면 T_m 의 흡열 피크가 넓은 온도 범위에 완만하게 나타난다. 음이온들의 혼합으로 인한 불균일성 때문에 낮은 공융 (eutectic) 온도를 갖는 혼합염 결정질이 생성되어 용융점이 넓게 분포하는 것으로 생각된다. 대부분의 $(\text{PEO})_n/\text{Li}$ 염 복합체에서는 염의 종류에 따라 다소 차이가 나지만 결정질 조성의 Li/EO 비율은 2, 3, 4, 6 등이다.¹⁷ n의 크기에 따라 결정질 조성이 달라지거나 혹은 두, 세 가지의 결정질 조성이 함께 나타나기도 한다. $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계 시료에서 나타나는 40 °C 근처의 새로운 피크는 낮은 공융점을 갖는 새로운 조성의 PEO/혼합염 결정질이 추가로 형성됨을 의미한다.^{18,19}

Fig. 3은 $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M} = \text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) 전해질의 용융열(H_m)을 나타낸 것이

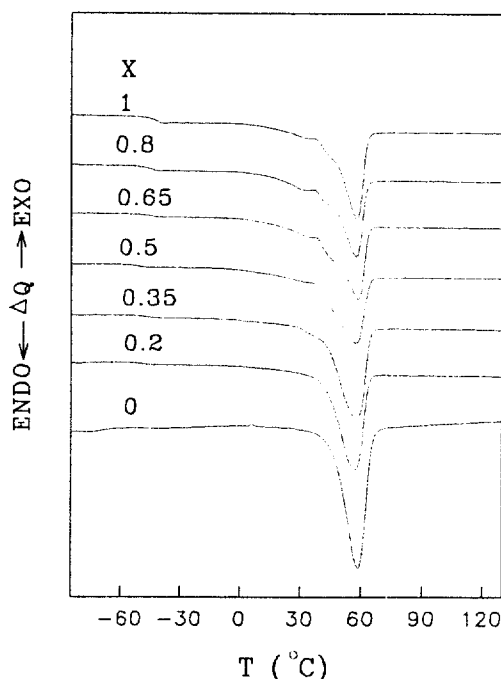


Figure 2. DSC thermogram of $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3](\text{PEO})_{16}$ complexes.

다. H_m 은 결정이 녹을 때 생기는 엔탈피 변화로 구하며, 그 값으로부터 시료들의 결정화도를 알 수 있다. 결정상의 체적비가 감소하면 H_m 이 감소하며, 이 경우 전도도는 증가하게 된다. $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계 시료에서 H_m 은 두 단일염계 사이에서 비선형적으로 변하며, 특히 $x=0.5$ 근처에서 최소값이 관측된다. 이것은 두 단일염계에 비해 혼합염 영역에서 결정상의 체적비가 감소한다는 것을 의미한다. 그러나 $\text{ClO}_4^-/\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 계 시료의 H_m 은 혼합염 영역에서 선형적으로 변한다. 두 시료에 대한 H_m 의 변화가 다르게 나타나는 것은 혼합되는 음이온의 특성 차이 때문인 것으로 판단된다. ClO_4^- 이온은 이온반경과 격자에너지, polarizability 등 여러 면에서 I^- 이온보다는 CF_3SO_3^- 이온과 더 비슷하다.^{20,21} 따라서 $\text{ClO}_4^-/\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 계는 비슷한 성질의 이온들의 혼합계이므로 여러 물리적 성질이 두 단일염계 사이에서 선형적으로 변한다고 볼 수 있다. 그러나 $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계에서는 두 종류의 이온의 이온반경과 polarizability 등의 물리적 성질이 크게 다르므로 혼합이 될 때 결정상 형성에 방해 요인으로 작용하여 비정질상이 증대된다고 볼 수 있다. 이와 같은

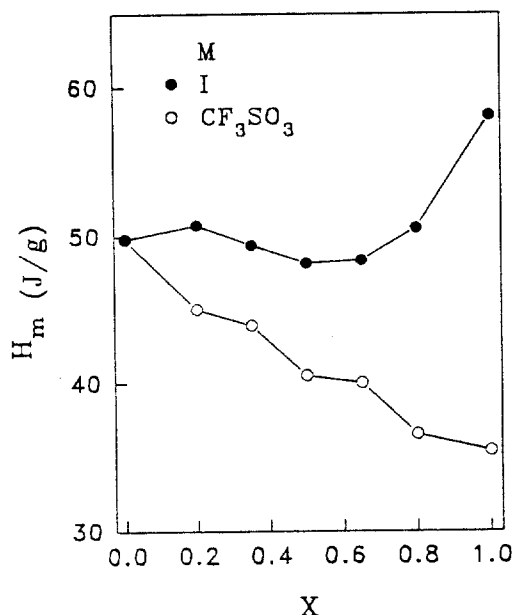


Figure 3. Compositional dependences of the heat of melting for $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M}=\text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) complexes.

현상은 plasticizing 효과로서 몇 종류의 혼합염계에서 전도도 증대의 주원인으로 추론한 바 있다.^{5,9,10}

Fig. 4는 $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M}=\text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) 전해질에서 염의 함량 x 에 따른 T_g 의 변화를 나타낸 것이다. T_g 의 값이 작아지면 PEO/염 전해질의 비정질상이 더욱 더 유연해지기 때문에 고분자 사슬의 분절 운동이 증가하여 전도도가 커지게 된다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 그림에서 T_g 는 두 종류의 시료 모두 혼합염 영역에서 거의 선형적으로 변화하므로 뚜렷한 혼합 음이온 효과는 보이지 않는다. 즉 PEO 사슬의 분절운동은 음이온의 혼합에 거의 영향을 받지 않음을 의미한다. PEO 사슬에는 양이온이 음이온보다 훨씬 강하게 결합되어 있으므로 국부적인 분절운동은 양이온에 크게 의존하게 된다. 따라서 음이온 혼합계에서는 관측될만한 효과가 나타나지 않는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5와 6은 $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M}=\text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) 전해질의 30 °C와 100 °C 온도에서의 이온 전도도 결과이다. 100 °C에서는 두 종류의 시료 모두 전도도가 x 에 따라 거의 선형적으로 변화

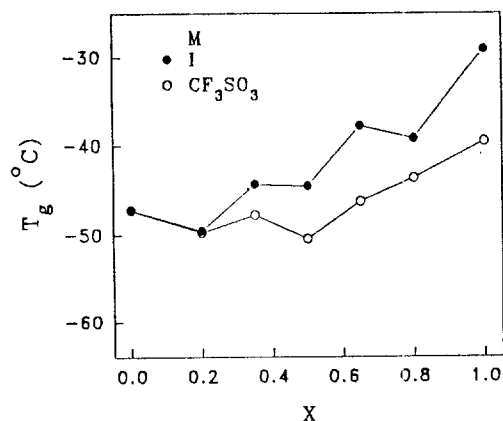


Figure 4. Compositional dependences of the glass transition temperature for $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{M}](\text{PEO})_{16}$ ($\text{M}=\text{I}, \text{CF}_3\text{SO}_3$) complexes.

여 혼합 음이온 효과를 보이지 않는다. T_m 보다 높은 온도에서 PEO/염 전해질은 거의 비정질상이 된다. 전도도가 선형적으로 변한다는 것은 각각의 음이온들이 독립적으로 이동한다는 것을 의미한다. 즉 서로 다른 종류의 이온들 사이의 상호작용에 의한 특별한 현상이 없다는 것을 의미한다.

혼합 알칼리 유리계에서는 전도도의 극소가 나타나는 혼합 알칼리 효과의 원인이 같은 종류의 이온들 사이보다 다른 종류의 이온들 사이의 인력이 훨씬 크기 때문인 것으로 알려져 있다.²² 그러나 본 연구의 결과는 고분자/염 복합체에서는 이온들이 독립적으로 이동하여 이온-이온 상호작용에 의한 혼합염 효과가 근본적으로 나타나지 않는 것을 나타낸다. 고분자 전해질에서의 이온의 이동은 고분자 사슬의 분절운동에 의해 지배받게 되어 고분자-이온 상호작용이 이온의 이동에 가장 중요한 역할을 한다. 그러므로 이온 전도성 유리와는 달리 이온-이온 상호작용에 의한 특별한 효과가 나타나지 않는다고 볼 수 있다. 또한 대부분의 PEO/염 복합체에서는 EO:염의 비가 8:1 혹은 16:1 정도에서 전도도가 최대가 되며, 이 경우에 전하운반 이온의 수가 전도성 유리에 비해 매우 적다. 따라서 이온들의 상호 거리가 먼 매우 희석된 계이므로 이온-이온 상호작용은 전도에 큰 영향을 줄 수 없다고 생각된다. 이런 몇 가지 이유 때문에 고분자/혼합염 계에서는 전도성 유리에서 나타나는 것같은 큰 혼합염 효과가 나타나지 않는다고 생각된다.

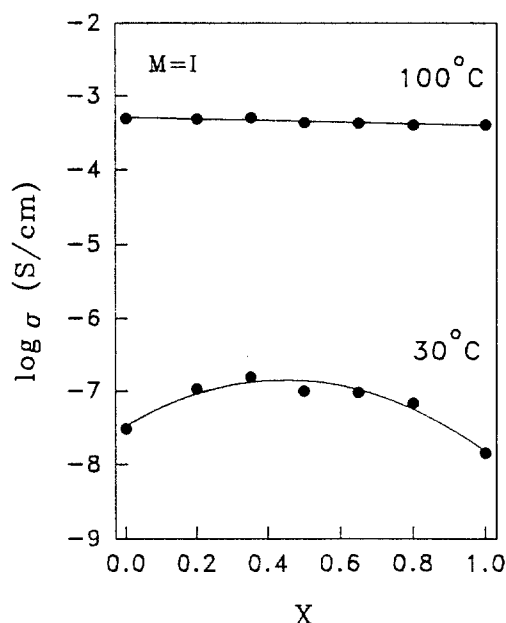


Figure 5. Compositional dependences of the conductivity at 30 and 100 °C for $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{I}](\text{PEO})_{16}$ complexes.

30 °C에서의 전도도의 변화는 혼합 음이온의 종류에 따라 다르게 나타난다. $\text{ClO}_4^-/\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 계 시료는 전도도가 두 단일염계 사이에서 선형적으로 변하며, $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계 시료에서는 단일염계보다는 혼합염계에서 전도도 값이 증가하는 혼합 음이온 효과가 관찰된다. 융점 아래에서만 혼합염 효과가 나타나는 것은 융점 아래의 결정질 형성과 밀접하게 연관된 것으로 볼 수 있다. 앞의 DSC 결과에서 살펴본 것처럼 $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 계 시료에서 음이온들이 혼합되면 비정질상이 증대되기 때문에 결과적으로 전도도가 증대되는 혼합 음이온 효과가 나타난다고 볼 수 있다. 이처럼 $\text{ClO}_4^-/\text{I}^-$ 혼합염계와 같이 이온 반경 및 격자에너지가 현저히 다른 두 염이 혼합될 때는 plasticizing 효과 때문에 비정질상의 분포가 증가하고 따라서 이온 전도도가 증가한다고 볼 수 있다.

고분자/혼합염 전해질에 대한 지금까지 보고된 결과들을 종합해보면 혼합염 효과는 혼합되는 염들의 종류에 따라 다르게 나타나며, 이온전도성 유리나 결정계에서와는 달리 일반적인 법칙이 존재하지 않는 것처럼 보인다. 즉 알칼리 유리계에서는 양이온이 혼

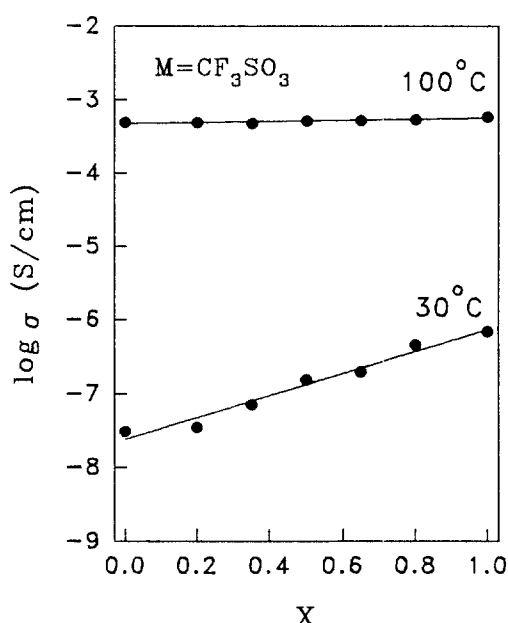


Figure 6. Compositional dependences of the conductivity at 30 and 100 °C for $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3](\text{PEO})_{16}$ complexes.

합될 때 전도도가 10^{-4} 배나 감소하는 것이 보고된 바 있으며, 이는 이온들이 독립적으로 이동하지 않고 다른 종류의 이온-이온 상호작용의 특수한 면 때문에 다수 전하운반자의 이동이 소수 전하운반자 때문에 방해받기 때문인 것으로 알려져 있다.²³ 본 연구 결과에서는 고분자 전해질이 비정질상으로 있게 되는 PEO의 융점 위에서는 이와 같은 이온-이온 상호작용이 거의 없는 것이 명백하게 나타난다. 따라서 융점 아래에서 약하게 나타나는 혼합 음이온 효과는 결정질상 형성의 차이 때문에 유발되는 것으로 볼 수 있다. 즉, 고분자/혼합염 계에서 혼합염 효과가 일관성 없이 다양하게 나타나는 주원인은 혼합되는 염의 종류에 따라 결정질상과 비정질상의 형성 및 비율이 다양하게 나타나기 때문인 것으로 볼 수 있다.

결론

$[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{I}](\text{PEO})_{16}$ 혼합염 고분자 전해질은 음이온들이 혼합될 때 결정질상의 부피가 줄고 비정질상이 증대된다. 이는 두 음이온의 이온

반경 및 격자에너지가 큰 차이가 나며 이들의 부정렬로 인한 plasticizing 효과가 나타나기 때문이다. 따라서 이온전도도가 혼합염 영역에서 약간 증대된다. 그러나 $[(1-x)\text{NH}_4\text{ClO}_4 + x\text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3](\text{PEO})_{16}$ 계는 여러 물리적 성질이 두 단일염계 사이에서 선형적으로 변하는 것으로 나타났다. 이는 두 음이온의 물리적 성질이 상대적으로 비슷하기 때문에 이온들의 부정렬이 상의 형성에 큰 영향을 미치지 못하기 때문인 것으로 분석하였다. 그러나 고분자 복합체가 전체적으로 비정질상이 되는 PEO의 용점 (약 60 °C) 위에서는 이온전도도는 두 종류의 시료 모두 선형적인 변화를 나타낸다. 이는 고분자/염 복합체에서는 이온들이 독립적으로 이동하며, 전도성 유리계에 나타나는 이온-이온 상호작용에 의한 혼합염 효과가 근본적으로 나타나지 않는 것을 나타낸다. 이는 고분자 전해질에서의 이온의 이동은 고분자 사슬의 분절운동에 의해 지배받게 되어 고분자-이온 상호작용이 이온의 이동에 가장 중요한 역할을 하기 때문이다. PEO/혼합염 계에서는 염의 혼합에 의한 부정렬로 인하여 결정화도의 변화가 유발되어, 이에 따른 전도도의 혼합 음이온 효과가 나타난다고 생각된다.

감사의 글 본 연구는 단국대학교 대학연구비에 의한 연구입니다.

참 고 문 헌

1. J. O. Isard, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 235 (1969).
2. D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, **21**, 343 (1976).
3. H. Sato, *Solid State Ionics*, **40/41**, 725 (1990).
4. B. Carette, M. Ribes, and J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, **9/10**, 735 (1983).
5. A. Moryoussef, M. Bonnat, M. Fouletier, and P. Hicter, "Proc. 6th RISO Int. Symo. Metallurgy and Materials Science", eds. by F. W. Poulsen, N. K. Andersen, K. Clausen, S. Skaarup, and O. T. Sorensen, p. 335, Roskilde, The Hague, 1985.
6. B. V. R. Chowdari, R. Hug, and G. C. Farrington, *Solid State Ionics*, **57**, 49 (1992).
7. H. Yang and G. C. Farrington, *J. Polym. Sci. Part B*, **31**, 157 (1993).
8. W. Preechatiwong and J. M. Schultz, *Polymer*, **37**, 5109 (1996).
9. J. R. MacCallum, A. S. Tomlin, D. P. Tunstall, and C. A. Vincent, *Br. Polym. J.*, **20**, 203 (1988).
10. D. P. Tunstall, A. S. Tomlin, F. M. Gray, J. R. MacCallum, and C. A. Vincent, *J. Phys. Condensed Matter*, **1**, 4035 (1989).
11. R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. A. Whitmore, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3247 (1982).
12. B. V. R. Chowdari, R. Hug, and C. G. Farrington, *Electrochim. Acta*, **37**, 1667 (1992).
13. B. K. Choi, Y. W. Kim, and K. H. Shin, *Mat. Sci. Eng.*, **B47**, 41 (1997).
14. G. Li, Q. Yang, B. Fang, C. Hu, and S. Ying, "Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices", eds. by B. V. R. Chowdari, Q. Liu, and L. Chen, p. 295, World Scientific, Singapore, 1990.
15. D. Teeters and C. M. Hill, *Solid State Ionics*, **72**, 122 (1994).
16. M. Stainer, L. C. Hardy, D. H. Whitmore, and D. F. Shriver, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 784 (1984).
17. D. Fauteux, "Polymer Electrolyte Rev. vol. 2", eds. by J. R. MacCallum and C. A. Vincent, p. 121, Elsevier, London, 1989.
18. P. W. M. Jacobs, J. W. Lorimer, A. Russer, and M. Wasiucionek, *J. Power Sources*, **26**, 503 (1989).
19. R. Huq and G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 524 (1988).
20. F. M. Gray, "Solid Polymer Electrolytes", p. 45, VCH, New York, 1991.
21. M. Watanabe and N. Ogata, "Polymer Electrolyte Reviews", eds. by J. R. MacCallum and C. A. Vincent, p. 39, Elsevier, London, 1987.
22. M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 59 (1993).
23. M. D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses*, **28**, 215 (1987).