솔-젤 법으로 만든 PEO-$LiClO_4$에 기초한 고분자 전해질의 물성

박영욱† · 이동성
경상대학교 응용화학공학부 고분자공학과, 공학연구원
(2002년 3월 26일 접수, 2003년 5월 15일 채택)

Properties of Polymer Electrolytes based on PEO-$LiClO_4$ Matrix Fabricated by Sol-Gel Process

Young-Wook Park† and Dong-Sung Lee
Department of Polymer Science & Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
†*e-mail : ywpark@nongae.gsnu.ac.kr*
(Received March 26, 2002;accepted May 15, 2003)

초록 : 고분자 젤은 높은 이온 전도도를 가지는 대신에 나쁜 기계적 물성 때문에 많은 문제점을 가지고 있다. 다소 낮은 이온 전도도를 나타내면서 기계적, 열적, 화학적, 전기 화학적으로 우수한 특성을 가지는 근식 고체계와, 고분자 복합재료에 대한 많은 연구들이 진행 중에 있다. 본 연구는 PEO-$LiClO_4$ (8 : 1)에 기초한 고체 고분자 전해질에 액체 상의 가소제가 아닌 고체 상으로 가소제의 역할을 하는 세라믹과 고무를 첨가시켜서 이온 전도도와 기계적 물성을 증가시키는 것에 대한 것이다. 이온 전도도는 세라믹 상과 고무상을 도입한 두 가지 경우 모두 ~10^{-5} S cm^{-1} 정도로 비슷하게 나타났는데, 이는 현재까지 연구되어진 것 중 최고의 값을 가지는 것과 비슷했다. 더 높은 이온 전도도를 얻기 위하여 다양한 분자량 (600 8000)을 가진 고분자를 혼합하였고, 염의 함량에 변화를 주었다. 염의 첨가와 첨가된 염의 함량에 따라 높은 결정성을 가지는 PEO가 무정형으로 바뀌는 것을 DSC 곡선을 통해 알 수 있었고, 다양한 함량의 $LiClO_4$를 첨가한 경우 고분자 유동성의 변화를 FT-IR을 통해 알 수 있었다.

ABSTRACT : In spite of high ionic conductivity, the polymer gels have poor mechanical properties and high reactivity with lithium metal anode. To solve these problems, the dry solid systems and polymer composites have been intensively studied, due to their good mechanical, thermal, chemical, and electrochemical stability. The objectives of this experiment were to improve ionic conductivity and mechanical properties of the solid polymer electrolytes based on PEO-$LiClO_4$. To obtain higher ionic conductivity and better mechanical properties, ceramic or rubber phase was added in the PEO-$LiClO_4$ (8 : 1) matrix. The results showed that ionic conductivity and mechanical properties were improved. The ionic conductivity of the samples was as high as 10^{-5} S cm^{-1}. This value is similar to the best ionic conductivity ever reported in the solid drying system. To obtain better results, we used PEO with various molecular weights (600 8000) and changed the salt contents. By using DSC, we found that the addition of salt reduced the crystallinity of PEO. The mobility of polymer dependence on salt contents was examined by FT-IR.

Keywords : *polymer electrolytes, polymer composites, PEO-$LiClO_4$, ionic conductivity.*

1. 서론

1973년 Wright 등에 의해 폴리(에틸렌 옥사이드) (PEO)-알칼리-금속 염 복합체의 전도도가 최초로 측정된 후 PEO에 기초를 둔 고분자 전해질에 대한 연구가 시작되었고, 이 새로운 재료들의 잠재력은 1978년 Armand에 의해 고체 상태인 폴리에테르-알칼리 금속염 복합체의 연구가 이루어진 이후에야 비로소 미래의 전지 응용으로 인식되어졌다.[1,2] Wright가 PEO-무기 염 복합체에 대한 이온 전도도를 보고한 이후, PEO는 전형적인 이온 전도성 고분자로서 광범위하게 연구되어져 왔는데, 이는 PEO가 다양한 무기 염을 잘 용해시키고, 해리된 이온들을 잘 이동시킬 뿐만 아니라 PEO자체가 C-C, C-O, C-H 결합만을 가지고 있어 반응성이 매우 낮아 화학적, 전

자 화학적으로 안정하기 때문이다.[2,3] 실온에서 높은 결정성을 가지는 PEO를 무정형으로 전환시키면 이온 전도도가 높아지는데 그 이유는 고분자가 무정형일 때 고분자 전해질의 국부적인 완화와 용매 사슬의 분절 운동에 의해 염의 해리를 통해 생성된 양이온을 더 잘 이동시키기 때문이다.[4] 고분자 전해질에 비양성자성 용매와 분자량이 낮은 PEG와 같은 액상의 가소제를 PEO-염 기질에 첨가시켜 결정화 온도를 상온 이하로 낮추고 고분자 사슬의 이동성을 증가시켜 이온 전도도를 높이는 방법이 연구되어 왔다.[5-8] 이 방법은 이온 전도도는 상당히 증가시킬 수 있으나, 기계적인 물성의 저하를 가져오고, Li-금속 양극과의 반응성을 증가시켜 회로 단락을 유발할 가능성이 커지며, 제한된 가공성 때문에 전지의 수명을 떨어뜨린다. 이것은 액상 전해질을 대체하기 위해 고안된 고분자 전해질의 본질적인 특성을 잃게 하므로, 실제 리튬 금속 전지에 사용 될 수 없게 한다.[4] 액상의 가소제를 첨가하지 않으면서 이온 전도도를 높이기 위한 방법이 연구되었는데, 이는 액상이 아닌 나노 크기의 고체상 가소제를 첨가하는 것이다.[9-19] PEO-염 기질에 세라믹의 첨가는 이온 전도도를 증가시키고, 또한 기계적인 물성도 증가시킨다. 즉, 고분자 전해질 내에서 높은 표면적을 가지면서 균일하게 분산되어 있는 세라믹 상의 도입은 고체 고분자의 결정성을 떨어뜨리기 때문에 이온 전도도를 증가시킨다. 고분자 전해질에 새로이 생성된 세라믹 상은 보강제 역할을 하기 때문에 기계적 물성의 증가를 가져 온다.[4] 솔-젤 공정이 이온 전도성 고분자에 사용되는 것은 PEO-염 기질에 세라믹 상을 균일하게 분산시키고, 높지 않은 온도에서 공정이 수행되어질 수 있기 때문이다. 이온 전도도를 향상시키기 위한 다른 방법으로는 염의 농도 조절, 다양한 염의 혼합, 다양한 분자량을 갖는 고분자를 혼합하는 방법이 있다.[20,21] 고분자가 용해시킬 수 있는 만큼의 염이 첨가된다면 고분자 전해질의 이온 전도도는 증가하는데, 이는 자유 이동 이온의 수가 증가하기 때문이다. 만약 용해할 수 있는 양보다 더 많은 염이 첨가된다면 이온 전도도는 감소하는데, 그 이유는 지나친 염의 첨가로 인한 고분자 사슬의 이동성이 감소하여 T_g가 더 높아지고, 회합된 이온들과 이온 쌍의 함량이 너무 증가해서 이온의 이동이 어려워 지고, 이온 자체가 일시적인 가교제의 역할을 하기 때문이다. 다양한 염의 혼합을 통해서도 고분자 전해질의 이온 전도도를 증가시킬 수 있는데, 이것은 PEO-염 상에서의 불규칙성의 증가로 인해 결정성을 무정형으로 바꿔 이온의 이동이 잘 되게 하기 때문인 것으로 설명되어진다. 다양한 분자량을 갖는 고분자를 혼합하는 방법은 앞서 이야기한 가소제나 저 분자량의 PEG를 첨가하는 것과 유사한 결과를 가져온다. 즉, 낮은 분자량의 PEG는 높은 분자량의 PEO에 대해 가소제로 작용하여 이온의 이동을 원활히 할 수 있도록 에너지 장벽을 낮추어 이온 전도도를 증가시킬 수 있는 것이다. 본 연구는 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 사용하여 PEO-$LiClO_4$에 기초한 고체 고분자 전해질 속에 솔-젤 공정을 이용한 세라믹 상 (silica)의 생성과 diethoxydimethyl silane (DEDMS)를 사용한 고무 상 (PDMS)의 생성에 관한 것이다. 세라믹 상은 이온 전도도와 기계적인 물성의 향상을 동시에 얻기 위해 도입되었고, 고무 상은 기계적 물성의 향상을 위해 도입하였는데, 이는 새로운 시도라 할 수 있다.

2. 실험

재료. 다양한 분자량 (600,1000, 2000, 8000)을 가진 poly(ethylene glycol) (PEG)과 분자량이 5×10^6을 가지는 poly(ethylene oxide) (PEO)를 사용하였다. 용매는 아세토나이트릴 (99.8%, 무수)을 사용하였고, 커플링제로 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (98%)을 사용하였다. 염으로는 lithium perchrolate ($LiClO_4$)를 사용하였으며, 1,4-diazabicyclo [2.2.2]-octane (98%, triethylene diamine)을 촉매로 사용하였다. PEO-$LiClO_4$ 기질 속에 세라믹 상 (SiO_2)을 생성시키기 위하여 tetraethyl orthosilicate (98%, TEOS)를 사용하였고, 고무 상 (PDMS)을 생성시키기 위해 diethoxydimethyl silane (97%, DEDMS)을 사용하였다. 다이에틸아민 (99.5%)을 TEOS와 DEDMS의 가수 분해 촉매로 사용하였다. 본 실험에서의 모든 재료는 Aldrich사에서 구입한 제품을 사용하였다.

PEO-커플링제의 합성. 마그네틱 바가 들어있는 각각의 삼각 플라스크에 분자량이 높은 PEO와 분자량이 낮은 PEG를 넣고, 70 ℃ 의 온도로 맞춰진 진공건조 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후, 촉매인 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (98%)을 첨가하였다. 이 때, 촉매가 승화하는 것을 방지하기 위하여 온도는 실온 상태로 유지했다. 건조 후 rubber septum으로 플라스크를 막고, 질소 가스가 채워져 있는 고무풍선을 꽂았다. 용매인 아세토나이트릴을 주사기를 이용하여 PEO와 PEG가 들어 있는 플라스크에 넣고, 50 ℃로 고정된 가열 교반기 위에서 완전히 용해시켰다. 용매에 완전히 용해된 PEO와 PEG가 들어 있는 플라스크를 대기중에서 냉각시킨 후, 커플링제인 3-glycidoxy propyltrimethoxysilane을 첨가했다. (PEO, PEG)-커플링제 반응물이 들어 있는 플라스크를 50 60 ℃의 가열 교반기에서 72시간 동안 교반시

키면서 반응시켰다.

나노복합체 고분자 전해질 (nanocomposite polymer electrolytes)의 제조. (PEO, PEG)-커플링제 반응물이 들어 있는 플라스크에 [EO]와 $[Li^+]$의 비율이 8:1 과 16:1이 되게 $LiClO_4$를 첨가시켜 12시간 동안 반응시켰다. 선택된 양의 TEOS와 DEDMS를 첨가하고, 가수분해와 축합 반응을 시키기 위해 acetonitrile에 용해시킨 diethylamine과 물을 계산된 양만큼 첨가했다. 이상으로 만들어진 반응물이 담겨져 있는 시약병을 25 ℃로 유지된 고주파 교반기에서 1 2시간 동안 혼합한 후, 냉각시켜 테플론 성형기에 붓고, 80 ℃ 로 맞춰진 진공건조 오븐에서 24시간 동안 유지시켜 PEO-$LiClO_4$ 기질에 실리카와 PDMS가 생성된 나노복합체 고분자 전해질을 제조했다. 원래 고체 고분자 전해질에는 용매에 대한 오염을 줄이기 위해 용매 사용을 제한하는데, 본 연구에서는 커플링제를 PEO와 잘 반응시키기 위해서, 그리고 솔-젤 공정의 원활한 수행을 위해 용매를 사용하였다. 마지막 공정에서 진공건조 오븐을 통해 용매를 완전히 날려보내 용매에 의한 오염을 없앴다. 만들어진 시료들은 물성 측정을 하기 전까지 진공건조 오븐에서 보관했다.

시료준비 및 사용 기기. FT-IR 미국 Mattson사의 Genesis II FT-IR 분광기를 이용하여 화학적 분석을 했다. 용액 상태의 시료를 NaCl 판에 묻히고 건조시킨 후에 IR을 측정을 하였다. NaCl판은 연마 과정을 거친 후, 평편하고 투명한 상태로 만들어진 다음 실험에 사용되었다. 용액 상의 시료를 얇게 바른 후에 진공건조 오븐에 1 2시간 정도 두어 용매를 완전히 제거시킨 후에 측정되어졌다.

DSC : 미국 TA Instruments사의 DSC 2010을 사용하였는데, -50 ℃ 까지 온도를 내리기 위하여 액체 질소를 이용하였다. 두꺼운 필름 형태의 시료를 사용하였으며, 측정 온도 범위는 -50 100 ℃, 승온 속도는 분당 10 ℃로 상승시켰으며, 질소 가스를 분당 50 mL로 흘려 주었다.

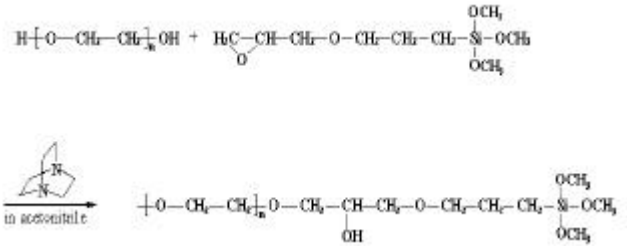
이온 전도도 : 본 실험에서는 시료의 저항 측정을 통해서 이온 전도도를 측정하였고, 시료는 일정한 두께를 가진 원통형으로 만들었다. 이온 전도도 측정을 위한 계산은 식 (1)과 같다.

$$\sigma(\mathrm{S/cm}) = \frac{\mathrm{Thickness\,(cm)}}{R(\Omega)\times \mathrm{Area\ (cm^2)}} \qquad (1)$$

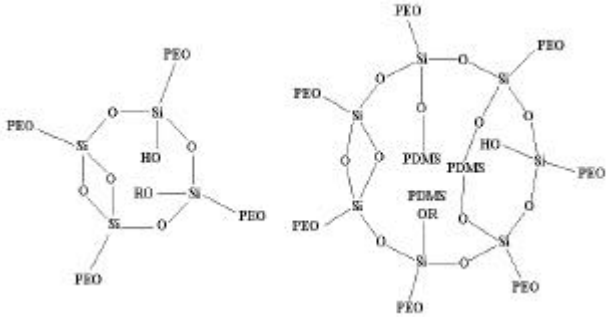
여기서, σ는 이온전도도를 나타내고, R은 측정된 저항값을 나타낸다.

3. 결과 및 토론

FT-IR 측정. PEO와 SiO_2나 PDMS간의 친화력이 약하므로 두 상을 연결하는 커플링제가 필요하며, 커플링제가 부착된 PEO는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 PEO와 에폭시실란 간의 반응으로 합성된다. 반응을 잘 일어나게 하기 위해 촉매인 트리에틸렌 다이아민을 사용하였으며, 용매로는 아세토나이트릴을 사용하였다. 반응의 완결을 위해 60 ℃로 가열해서 2 3일 동안 반응시켰다. PEO-에폭시실란 반응물은 별도의 정제 과정을 거치지 않았기 때문에 이 과정에서 소량의 미반응물들이 존재하여 가소제와 같은 역할을 했을 것으로 생각된다. 이와 같은 방법으로 만들어진 생성물은 커플링제인 실란기를 가진 PEO가 되며, 이 실란기는 가수 분해 후 Figure 1에서 보여주는 바와 같이 자체 혹은 SiO_2나 PDMS와의 축합 반응으로 커플링제와 가교제 역할을 동시에 할 수 있다. Figure 1의 (a)는 PEO-에폭시실란 자체 축합물의 구조를 나타낸 것으로서, 실란기가 가교제 역할을 하고 PEO가 그래프트팅된 구조를 하고 있음을 보여준다. (b)는 PEO-에폭시실란 복합체에 DEDMS의 축합물인 oligomeric PDMS를 첨가한 경우를 나타낸다. (b)는 (a)의 구조에 PDMS가 양 말단에 결합한 경우, 한쪽만 결합한 경우, 그리고 결합하지 않은 3가지 경우가



Scheme 1. Synthesis of PEO with epoxysilane coupling agent.



(a) PEO-epoxysilane composite (b) PEO-epoxysilane composite with PDMS

Figure 1. The Condensed Product of PEO-epoxysilane.

공존한다. 여기서 PDMS와 PEO간의 상 분리가 일어나며 육안으로 투명성을 유지하는 것으로 볼 때 그 크기가 매우 작음을 알 수 있고, 나노 규모일 것으로 추정하고 있다. PEO에 에폭시실란을 첨가하여 만든 시료는 메탄올 용매에 용해되지 않았는데, 이는 실란기의 자체 축합 반응에 의해 가교가 되었음을 나타낸 것이다. 그리고, 용매 추출 시 반응물의 15% 무게 감소를 나타내었는데, 이것은 미반응물 및 가교되지 않은 선형 반응물이 존재하기 때문이며 이들은 가소제와 같은 역할을 할 수 있다. 이러한 결과로써 대부분이 Figure 1과 같은 망상 구조를 하고 있다고 볼 수 있다. Figure 2는 PEO에 다양한 함량의 염을 첨가하였을 때, 1100 cm^{-1} 부근에서의 FT-IR 피이크의 변화를 나타낸 것이다. lithium perchlorate의 함량이 증가할수록 스펙트럼의 폭은 넓어졌으며, 파수가 10~30 cm^{-1} 정도 줄어드는 것으로 나타났다. 이는 용해된 lithium 양이온이 PEO의 ether unit (-O-)와의 배위에 의한 결과이며, 이 경우 C-O 단일결합의 결합력의 미소 감소에 의해 파수가 줄어들며 배위된 양이온은 PEO의 결정화를 방해하여 무정형 함량이 많아진다. 이 경우 피이크의 폭이 넓어지며 ClO_4에 의한 피이크도 1100 cm^{-1} 부근에서 나타나며 피이크의 폭을 더욱 넓어지게 하는 역할을 한다. 여기서 알 수 있는 것은 [EO] / [Li^+]를 8:1의 비율로 첨가했을 때에도 충분한 용해가 일어나며, 그 이상을 첨가할 경우 이온 집합체가 생성된다는 보고가 있다. Figure 3은 고분자량과 가교된 저분자량 PEO 혼합물의 FT-IR 스펙트라를 비교한 것이며, 이 때 EO 단량체와 $LiClO_4$의 몰 비는 8:1이었다. 분자량이 다른 저분자량의 여러 가지 시료의 혼합물을 가교시킨 것의 FT-IR이 고분자량 PEO의 그것보다 폭이 약간 줄어든 것으로 나타났다.

DSC 측정. 높은 분자량을 갖는 PEO는 70-85%의 결정성 재료이며 65 ℃ 부근에서 명확한 T_m을 나타냈다. PEO에 lithium perchlorate를 첨가할 경우 첨가량이 증가함에 따라 결정화도가 서서히 감소하다가 [EO]/[Li^+]의 비율이 10 이하일 경우 결정화도가 급감하는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서도 확인할 수 있었다. Figure 4는 분자량이 다른 여러 가지 PEG를 혼합해서 가교시킨 것과 분자량이 매우 높은 (M_W = 5000000) 단일 분자량을 가진 PEO에 EO와 Li^+ 비율이 8:1이 되게 lithium perchlorate를 첨가했을 때의 DSC 곡선를 나타낸 것이다. 일정한 염의 첨가 하에서 단일 고분자량을 가진 것보다는 여러 가지 분자량을 혼합해서 가교시킬 때에 완전한 무정형으로 변화는 것을 확인할 수 있었는데,

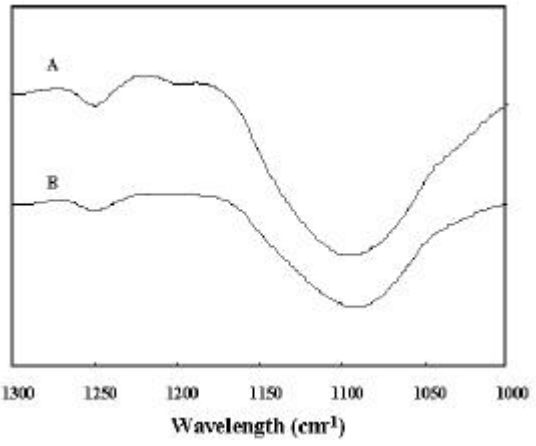


Figure 3. Comparison of FT-IR spectra for high M_W PEO and crosslinked low M_W PEO : (A) M_W = 600+1000+2000+8000, (B) M_W = 5000000 [EO:$LiClO_4$ = 8:1].

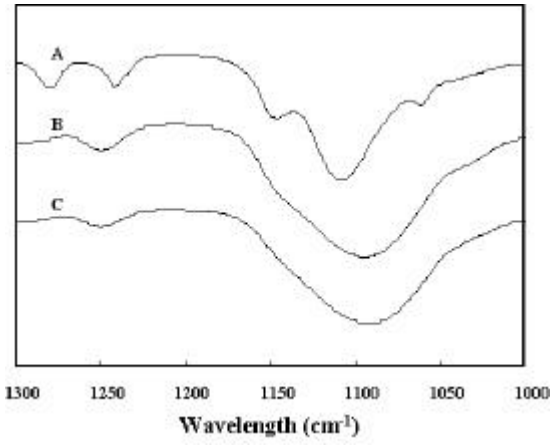


Figure 2. FT-IR spectra for PEO[M_W = 5000000] with various $LiClO_4$ contents : (A) PEO only, (B) EO:$LiClO_4$ = 16:1, (C) EO:$LiClO_4$ = 8:1.

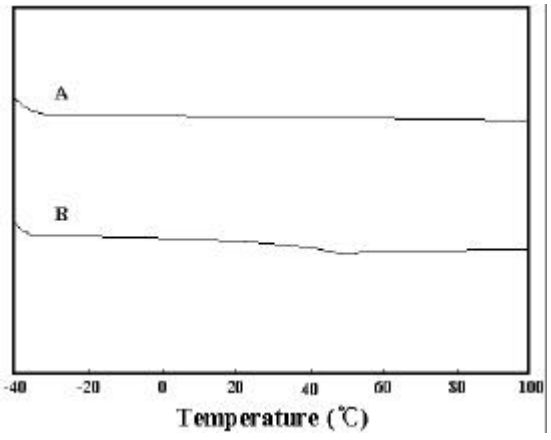


Figure 4. Comparison of DSC curves for high M_W PEO and crosslinked low M_W PEO (A) M_W = 600+1000+2000+8000, (B) M_W = 5000000 [EO:$LiClO_4$ = 8:1].

이는 분자량 차이와 가교거리 차이에 의해서 결정화가 힘든 구조를 하기 때문이다. PEO의 경우에는 기계적 물성 향상을 위해 고분자량을 사용하는데, 이 때 Figure 4의 (B)에서 나타난 것과 같이 약간의 결정화도가 남게 된다. 이 미세한 결정들이 고분자의 유동을 막고 기계적 강도를 내게 하는데, 이 때문에 이온 전도도가 많이 낮아 (10^{-8} S cm^{-1})진다. 본 연구에서처럼 낮은 분자량의 PEO들의 혼합물을 가교시켜 사용할 경우 Figure 4의 (A)에서 보는 것처럼 결정 용융에 의한 피이크가 보이지 않는다. 즉, 전체가 무정형이 되어 변형이 일어날 수 있는데 가교시켜 변형을 방지하면서 어느 정도의 기계적 강도를 유지하게 하였다. 이 시료는 전체가 무정형임으로 이온 전도도가 10^{-5} Scm^{-1}로 상당히 높아졌다.

이온 전도도. 초기에 연구되어진 고체 고분자 전해질은 낮은 이온 전도도 (10^{-8} S cm^{-1})로 많은 고통을 받았다. 이를 해결하기 위해 다양한 염의 개발을 위한 연구들이 진행되었는데, $C_nF_{2n+1}SO_3Li$ (n = 4, 8, and 10)의 구조식을 갖는 염으로서 PEO-$C_4F_9SO_3Li$는 10^{-6} S cm^{-1}, PEO-$C_8F_{17}SO_3Li$는 10^{-5} S cm^{-1}, PEO-$C_{10}F_{21}SO_3Li$는 10^{-6} S cm^{-1}을 나타냈다. 또한 PEO가 아닌 다른 고분자를 기본으로 한 연구로 MEEP에 기초한 고분자 전해질이 있었는데, 이온 전도도의 값이 10^{-6} 10^{-5} S cm^{-1} 수준을 나타냈다. 본 연구에서 측정된 시료들의 이온 전도도는 Table 1에서 보는 바와 같이 10^{-5} Scm^{-1} 수준을 나타낸다. 이는 지금까지 연구되어진 고체 고분자 전해질이 갖는 이온 전도도의 최고 수준과 유사한 값이다. PEO-$LiClO_4$ 기질에 세라믹 상 (silica)을 생성시킨 것 뿐만 아니라, 고무 상인 PDMS를 생성시켰을 때에도 유사한 값을 갖는다는 것을 본 실험을 통해 알 수 있었다. 지금까지 무기물인 silica 첨가에 대한 연구는 많았으나, 고무 상을 첨가한 고분자 전해질 연구는 이것이 처음이다.

기계적 물성. PEO-$LiClO_4$ 기질에 무기상인 세라믹을 첨가시켰을 때 세라믹이 보강제로 작용하여 기계적인 물성을 향상시킨다는 것을 이미 많은 연구를 통해 알려 졌는데, 본 실험에서도 같은 결과를 얻을 수 있었다. 고무 상의 첨가는 본 실험만의 독특한 방법이었으며, 이 역시 기계적 물성의 향상을 관찰할 수 있었으나, 만능 시험기로 측정 가능한 정도는 되지 못했다. 이에 대한 더 많은 연구가 계속 진행 중에 있다.

Table 1. Ionic Conductivity of PEO Nanocomposites

samples	polymer electrolytes	ionic conductivity (S cm^{-1}) 20℃
PEO of various M_W with epoxysilane	$(PEO)_8$-$LiClO_4$	4.27×10^{-5}
	$(PEO)_8$-$LiClO_4$-Silica	1.16×10^{-5}
	$(PEO)_8$-$LiClO_4$-PDMS	3.61×10^{-5}

4. 결론

PEO-$LiClO_4$계 고분자 전해질에 세라믹 상인 SiO_2와 고무 상인 PDMS를 솔-젤법으로 첨가한 시료의 화학적 조성 변화, 열적 성질 및 이온 전도도를 측정하였다. 세라믹 상이나 고무 상과 고분자 전해질 간의 결합력을 향상시키고, 미세 상 분리를 유도하기 위하여 에폭시실란을 커플링제로 사용하였으며, FT-IR로 반응이 잘 진행되었음을 확인할 수 있었다. FT-IR에서 염의 함량을 증가시킬 경우에 결정화도 감소로 1100 cm^{-1} 부근 피이크의 폭이 넓어지며, ether의 O와 Li 양이온 간의 배위 결합 생성에 의한 C-O 신축 진동의 파수가 10 30 cm^{-1} 정도 줄어 들었다. DSC 곡선에서 고분자량 PEO에 염을 첨가하면 결정화도가 많이 떨어지는데 완전한 무정형으로는 되지 않았다. 저분자량의 PEO혼합물에 염을 첨가한 후, 솔-겔법에 의해 가교시킨 시료의 경우 결정의 용융 피이크가 나타나지 않았으며, 완전한 무정형이 되었음을 확인하였다. 이 무정형 시료의 이온 전도도는 10^{-5} S cm^{-1}로 나타났으며, 이것은 고분자량의 PEO의 경우 (10^{-8} S cm^{-1})보다 월등히 높으며, 이는 지금까지 연구되어진 고체 고분자 전해질이 갖는 이온 전도도의 최고 수준과 유사한 값이다.

감사의 글 : 본 연구는 경상대 공학연구원 연구 장려금의 부분적인 지원과 21세기 프론티어 연구개발 사업인 차세대 응용기술 개발 사업단의 연구 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

References

1. Y. Tominago, K. Ito, and H. Ohno, *Polymer*, **38**(8), 1949 (1997).
2. F. B. Dias, L. Plomp, J. B. J. Veldhuis, *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000).
3. F. M. Gary, *Polymer Electrolytes-Electroactive Polymer Materials*, School of Chemistry, University of St. Andrews, UK.
4. F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scosati, and R. Caminiti, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 10632 (1999).
5. M. Forsyth, A. L. Tipton, D. F. Shriver, M. A. Ratner, and D. R. MacFarlane, *Solid State Ionics*, **99**, 257 (1997).

6. M. Kovac, M. Gaberscek, and J. Grdadonik, *Electrochimica Acta*, **44**, 863 (1998).
7. K. M. Abraham, Z. Jiang, and B. Carrroll, *Chem. Mater.*, **9**, 1978 (1997).
8. R. Chandrasekaran and S. Selladurai, *Polym. Int.*, **50**, 89 (2001).
9. J. Hou and G. L. Baker, *Chem. Mater.*, **10**, 3311 (1998).
10. J. Bujdak, E Hackeet, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **12**, 2168 (2000).
11. N. C. Mello, T. J. Bonagamba, H. Panepucci, K. Dahmouche, P. Judeinstein, and M. A. Aegerter, *Macromolecules*, **33**, 1280 (2000).
12. D. Ravaine, A. Seminel, Y. Charbouillot, and M. Vincens, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 210 (1999).
13. S. Kohjiya, K Ochiai, and S Yamashita, *J. Non-Cryst. Solids*, **119**, 132 (1990).
14. M. A. Bac, P. Lipka, A. Zalewska, G. Zukowska, R. Borkowska, and W. Wieczorek, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11088 (2000).
15. W. Chen, Q. Xu, and R. Z. Yuan, *Mater. Sci. Eng.*, **B77**, 15 (2000).
16. D. Swierczynski, A. Zalewska, and W. Wieczorek, *Chem. Mater.*, **13**, 1560 (2000).
17. L. M. Bronstein, C. Joo, R. Karlinsey, A. Rayer, and J. W. Zwanziger, *Chem. Mater.*, **13**, 3678 (2001).
18. S. R. Raghavan, M. W. Riley, P. S. Fedkiw, and S. A. Khan, *Chem. Mater.*, **10**, 244 (1998).
19. X. Qian, N. Gu, Z. Cheng, X. Yang, E Wang, S. Dong, *Electrochimica Acta*, **46**, 1829 (2001).
20. B.-K. Choi, Y.-W. Kim, and K.-H. Shin, *Mater. Sci. Eng.*, **B47**, 41 (1997).
21. W. Preechatiwong and J. M. Schultz, *Polymer*, **37**, 5109 (1996).