

BF₃LiMA기반 자기-도핑형 겔 고분자 전해질의 전기화학적 특성에 미치는 리튬이온 농도의 영향

강완철 · 류상욱*

충북대학교 공업화학과

(2010년 7월 27일 접수: 2010년 8월 9일 채택)

Effect of Lithium Ion Concentration on Electrochemical Properties of BF₃LiMA-based Self-doping Gel Polymer Electrolytes

Wan-Chul Kang and Sang-Woog Ryu*

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

(Received July 27, 2010 : Accepted August 9, 2010)

초 록

전해액 상용성의 boron trifluoride lithium methacrylate (BF₃LiMA)를 기본으로 하는 겔 고분자 전해질 (gel polymer electrolytes, GPE)에서 BF₃LiMA의 농도가 이온전도도, 전기화학적 안정성에 미치는 영향을 AC impedance 측정법과 linear sweep voltammetry (LSV)를 통하여 평가하였다. 그 결과 BF₃LiMA가 4 wt% (고분자함량 21 wt%)일 때, 상온 이온전도도가 $5.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로서 가장 높게 관찰되었으며 4 wt% 전후로 다시 감소하였다. BF₃LiMA 기반의 GPE는 음이온이 고정되어 있는 자기-도핑형 계열로서 우수한 전기화학적 안정성을 확인하였다. 한편 BF₃LiMA 기반 GPE는 리튬금속과 비교적 불안정한 계면반응성을 보여주었지만 흑연/GPE/흑연, LCO/GPE/LCO에서는 높은 계면안정성을 형성하였다. 따라서 BF₃LiMA 기반의 GPE를 통하여 높은 상온 이온전도도와 전기화학적 안정성 및 흑연과 LCO 양극산화물에 대한 우수한 계면특성을 확보할 수 있었다.

Abstract : Boron trifluoride lithium methacrylate (BF₃LiMA)-based gel polymer electrolytes (GPEs) were synthesized with various BF₃LiMA concentration to elucidate the effect on ionic conductivity and electrochemical stability by a AC impedance and linear sweep voltammetry (LSV). As a result, the highest ionic conductivity reached $5.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at 25°C was obtained for 4 wt% of BF₃LiMA. Furthermore, high electrochemical stability up to 4.3 V of the BF₃LiMA-based GPE was observed in LSV measurement since the counter anion was immobilized in this self-doped system. On the other hand, it was assumed that there was a rapid decomposition of electrolytes on a lithium metal electrode which results in a high solid electrolyte interface (SEI) resistance. However, a high stability toward graphite or lithium cobalt oxide (LCO) electrode thereby a low SEI resistance was observed from the AC impedance measurement as a function of storage time at 25°C. Consequently, the high ionic conductivity, good electrochemical stability and the good interfacial compatibility with graphite and LCO were achieved in BF₃LiMA-based GPE.

Keywords : Gel polymer electrolyte, Self-doping, Lithium secondary battery, Ionic conductivity, Electrochemical stability

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

1. 서 론

Lithium methacrylate (LiMA)는 리튬염을 함유하는 단량체로서 poly(ethylene oxide) (PEO) 계열의 단량체와 공중합 시킬 경우 자기-도핑형(self-doping) 전해질을 합성할 수 있다.¹⁻³⁾ 일반적으로 자기-도핑형 전해질은 lithium hexafluorophosphate (LiPF₆)와 같은 리튬염을 함유하는 염-도핑형(salt-doping) 전해질에 비해 리튬이온의 수송율이 높고, 전기화학적 안정성이 뛰어나며 전해질의 농도분극현상을 억제할 수 있는 장점이 있다.⁴⁻¹⁰⁾ 이러한 특징을 전해질로 적용하기 위해 많은 그룹에서 LiMA에 관한 연구를 진행하고 있지만 음이온이 고정됨으로 인해 발생하는 낮은 이온전도도와 단단한 LiMA에서 기인한 취성 때문에 여전히 상업화하기 어려운 재료로 남아 있다. 이를 해결하기 위한 방법 중 하나는 LiMA의 이온결합성을 감소시키는 루이스산의 도입이다. Florjanczyk 등은 LiMA기반의 고분자 전해질에 BF₃를 도입함으로써 획기적인 이온전도도의 증가를 관찰하였다.¹¹⁾ 비록 액체상태의 가소제를 45 wt% 도입하였지만 루이스산에 의한 이온 해리도 증가가 이온전도도의 증가를 발현할 수 있음을 제시한 결과라고 할 수 있다. 또한 Ryu 등도 PLiMA 기반의 블록공중합체를 합성하고 BF₃를 도입함으로써 이온 해리가 증가됨을 보고하였다.¹²⁾ 한편, 낮은 이온전도도를 해결하는 두 번째 방법은 자기-도핑형 단량체를 기반으로 하는 겔 고분자 전해질 (gel polymer electrolytes, GPE)의 합성이다.^{13,14)} 이 경우 자기-도핑형 계열의 장점과 함께, 높은 이온전도도를 동시에 달성할 수 있지만 일반적인 액체 전해액에 대한 LiMA의 불용성을 극복해야 한다. 최근 본 연구실에서는 LiMA에 boron trifluoride-tetrahydrofuran (BF₃-THF)을 도입하여 ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC) 전해액에 용해되는 BF₃LiMA 단량체를 합성하였다.¹⁵⁾ 이를 바탕으로 BF₃LiMA와 다양한 양의 poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)를 기본으로 하는 고분자 함량 7-49 wt%의 겔 전해질을 합성하여 상온 이온전도도 $4.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 을 얻을 수 있었다. 결과적으로 LiMA에 대한 BF₃의 도입은 리튬 양이온과 methacryl 음이온사이의 상호작용을 감소시켜 LiMA를 전해액에 녹일 수 있게 할 뿐만 아니라 향상된 이온의 해리를 통해 높은 이온전도도를 얻을 수 있게 하였다. 따라서 BF₃LiMA를 기반으로 하는 GPE는 높은 이온전도도와 리튬이온 수송율, 우수한 전기화학적 안정성을 동시에 만족하는 재료가 될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 GPE에서 전체 고분자 함량을 고정하고 BF₃LiMA의 농도가 이온전도도 및 전기화학적 안정성에 미치는 영향을 AC impedance 측정법과 linear sweep voltammetry (LSV)를 통하여 평가하였다. 또한 GPE와 흑연, 리튬 및 lithium cobalt oxide(LCO)와의 반응성을

조사하기 위하여 각각 흑연/GPE/흑연, 리튬/GPE/흑연, LCO/GPE/LCO로 구성된 셀을 제작하여 시간경과에 대한 AC impedance를 측정 비교하였다.

2. 실험

BF₃LiMA의 제조와 PEGDA와의 공중합체 합성은 앞서 발표한 논문¹⁵⁾에 따라 진행되었다. LiMA는 메탄올에서 methacrylic acid (Aldrich, 99%)와 lithium hydroxide (Aldrich, 98%)의 1:1 적정반응을 통해 합성하였으며 아세톤에 침전하여 미반응물을 제거하고 60°C에서 3일간 진공건조 하였다. 이렇게 얻어진 LiMA 분말은 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 EC/DEC (3/7, v/v, 육성화학, battery grade) 용매의 존재하에 BF₃-THF (Aldrich)와 혼합되었다. 다음으로 BF₃LiMA를 녹인 EC/DEC 용액에 계산된 양의 PEGDA (Aldrich, Mn: 575 g mol⁻¹)를 용해시키고 라디칼 개시제인 2,2-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN, Aldrich, 98%)을 첨가하였다. 고분자 합성은 실링이 잘된 바이알을 이용하여 65°C의 오븐에서 6시간동안 진행되었다. 반응이 끝난 뒤, 얻어진 GPE는 글로브 박스에서 적당한 사이즈로 제단되어 전기화학적 특성평가에 이용되었다. 또한 계면 반응을 평가하기 위해 흑연(인조흑연, 소디프 신소재), 리튬(Hohsen Co.) 및 LCO(Samsung)를 전극으로 활용하여, 각각 흑연/GPE/흑연, 리튬/GPE/흑연, LCO/GPE/LCO의 2016형 코인셀로 제작하였다. GPE의 이온전도도는 AC impedance (Solartron 1477 frequency response analyzer)를 측정하여 계산되었으며 스테인레스 스틸로 만들어진 셀을 활용하였다. 전기화학적 안정성은 스테인레스 스틸을 작동전극, 리튬금속을 기준전극 및 대전극으로 이용한 LSV를 이용하여 측정하였다. 이 경우 scan rate는 1 mV s⁻¹이며 전위는 2 V에서 6 V 까지 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

LiMA는 강한 이온결합력 때문에 물에는 녹지만 리튬이온 전지의 전해액으로 사용 가능한 EC/DEC에는 녹기 어렵다. 하지만 LiMA는 BF₃-THF와의 착체 형성을 통해 이온 해리가 증가되고, 결과적으로 전해액에 대해 우수한 용해성을 보여주었다.¹⁵⁾ 따라서 BF₃LiMA를 활용할 경우 자기-도핑형 특성을 가지는 다양한 조성의 GPE를 합성할 수 있다. 한편 본 실험에서는 BF₃LiMA의 농도가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fig. 1에 나타난 방법에 따라 GPE를 합성하였다. 앞선 논문에서 보고하였듯이 BF₃LiMA 단량체는 EC/DEC 혼합액에서 투명한 용액을 형성한다.¹⁵⁾ 하지만 65°C, 6시간의 중합과정을 적용하게 되면 불투명한 겔로 변화한 것을 확인할 수 있는데, 중합된 가교결합형 고분자의 용해성이 감소

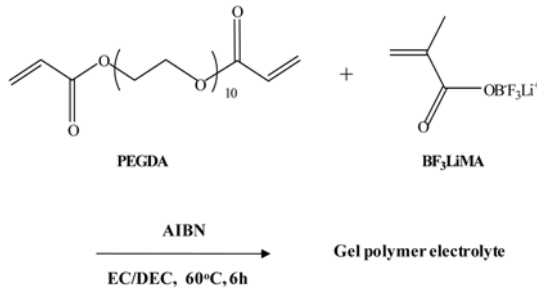


Fig. 1. Synthetic procedure for BF_3LiMA -based gel polymer electrolyte.

하여 용매와 상분리를 형성하기 때문으로 생각된다. 한편 Table 1에 다양하게 합성된 GPE의 성분비를 나타내었다. 본 실험에서는 BF_3LiMA 의 농도만을 변수로 사용하기 위하여 전체 고분자 함량을 21 wt%로 조절하였으며 [EO]:[Li]의 비율을 0.45:1에서 127:1까지 변화시켰다. 이 경우 BF_3LiMA 의 성분비는 0.25-20 wt% (S1-S8)로서 함량이 적을수록 물성적인 측면에서 부드러운 겔이 만들어 졌다. 이것은 BF_3LiMA 가 PEGDA에 비해 단단한 고분자를 형성하기 때문이다. Fig. 2는 합성한 각 GPE의 AC impedance 측정결과를 보여주고 있는데, 공통적으로 고주파수 영역의 아크저항이 나타나지 않고 스테인레스 스틸 전극에 의한 Warburg impedance만이 관찰되었다. 일반적으로 액체전해질 계에서 이와 비슷한 현상이 관찰 되는데, 고분자의 함량을 21 wt%로 고정한 본 실험에서도 리튬이온의 이동이 주로 액체상을 통해서 이루어지기 때문으로 판단할 수 있다.¹⁶⁾ 즉 저항에 대한 고분자 캐패시턴스 성분의 기여도가 크지 않다고 생각할 수 있다.¹⁷⁾ 또한 전해질의 벌크저항은 BF_3LiMA 의 농도가 증가함에 따라 감소하지만 어느 순간을 지나면서 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 이를 확인하기 위하여 측정된 AC impedance 결과를 이온전도도로 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림

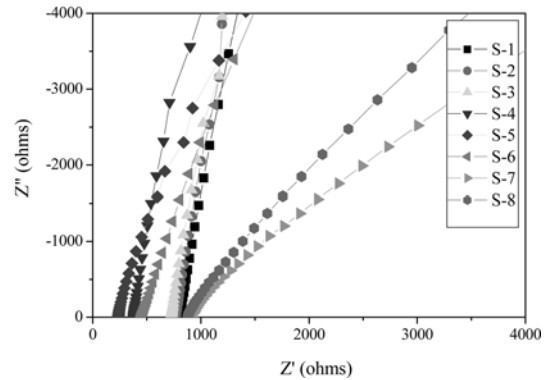


Fig. 2. Nyquist plots of gel polymer electrolytes measured at 25°C.

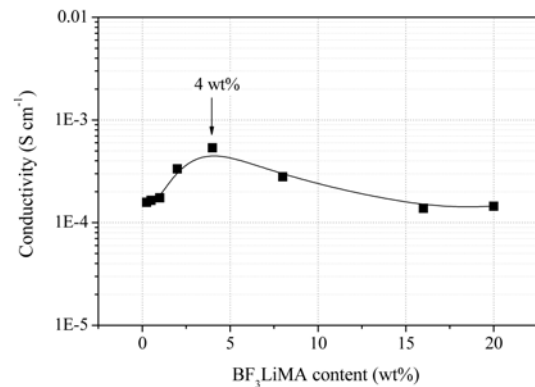


Fig. 3. Ionic conductivity of gel polymer electrolytes as a function of BF_3LiMA content at 25°C.

Table 1. Composition of gel polymer electrolyte^a

Sample	PEGDA (mmol)	BF_3LiMA (mmol)	[EO]:[Li]	BF_3LiMA content (wt%)
S1	1.81	0.13	127:1	0.25
S2	1.79	0.27	63:1	0.5
S3	1.74	0.54	31:1	1.0
S4	1.65	1.08	15:1	2.0
S5	1.48	2.16	7:1	4.0
S6	1.13	4.32	2.25:1	8.0
S7	0.78	6.48	1.08:1	16.0
S8	0.43	8.64	0.45:1	20.0

^aTotal polymer content is controlled as 21 wt%. Solvent: EC/DEC (3/7, V/V).

을 보면 BF_3LiMA 함량이 4 wt% (전체 고분자 함량은 21 wt%)인 경우 25°C 이온전도도가 $5.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 로 가장 높게 나오는 것을 쉽게 알 수 있다. BF_3LiMA 함량이 낮을 경우 형성되는 겔의 물성이 부드러워 리튬이온의 이동에는 유리하지만 charge carrier의 농도가 부족하며, 반대의 경우 겔이 단단해지기 때문에 이러한 최대 값이 나타난 것으로 추측할 수 있다. 또한 이 경우 [EO]:[Li]의 비율이 7:1로서 일반적으로 고체 고분자 전해질에서 높은 이온전도도를 위해 제시된 가장 적당한 염의 비율(9:1)과 어느 정도 일치함을 알 수 있다.¹⁸⁾ Fig. 4는 BF_3LiMA 함량이 각각 0.25 wt%와 4 wt%인 S1과 S5 샘플의 온도에 대한 이온전도도의 변화를 나타내었다. 두 경우 모두 측정 온도가 증가하면 이온전도도가 증가하여 15°C의 $1.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $5.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 값이 95°C에서 $3.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 로 변하였다. 하지만 증가폭은 BF_3LiMA 함량이 4 wt%인 S5에서 더 크게 관찰되는데, 겔의 물성이 S1에 비해 상대적으로 단단하여 더 많은 activation energy가 필요하기 때문이다.

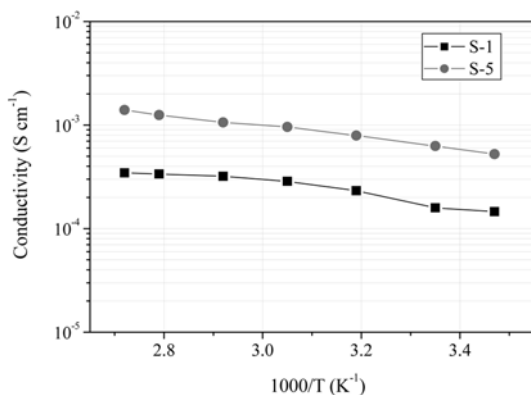


Fig. 4. Temperature dependence of ionic conductivity of gel polymer electrolytes.

그럼에도 불구하고 고체 고분자 전해질에 비해 여전히 낮은 온도 의존성을 보여준다는 사실은 BF_3LiMA 를 기반으로 하는 GPE에서 리튬이온의 이동이 대부분 액상을 통해서 진행된다는 것을 다시 증명해주는 증거라고 할 수 있다.

합성한 GPE의 전기화학적 안정성은 25°C 에서 스테인레스 스틸을 작동전극, 리튬금속을 기준 및 대전극으로 이용한 LSV를 통하여 측정하였다. Fig. 5에 나타내었듯이 S1, 3, 4 샘플은 약 4.3 V까지 안정적인 비페라데이 전류를 보여주고 있으며 이후 산화에 기인한 전류흐름이 발생함을 알 수 있다. 이때 발생한 산화전류의 크기와 BF_3LiMA 함량과의 직접적인 연관성을 조사하기에 부족한 면이 있지만 반응물의 확산이 어려워지는 계에서 전류발생량이 전체적으로 감소될 것으로 예상된다. 또한 S1, 3, 4 샘플 모두 발생된 산화전류가 최대 0.015 mA cm^{-2} 이하로서 무시할 수 있는 수준이며, 특히 4.3 V까지 안정한 전해질이므로 기존의 리튬이온 이차전지에 충분히 용

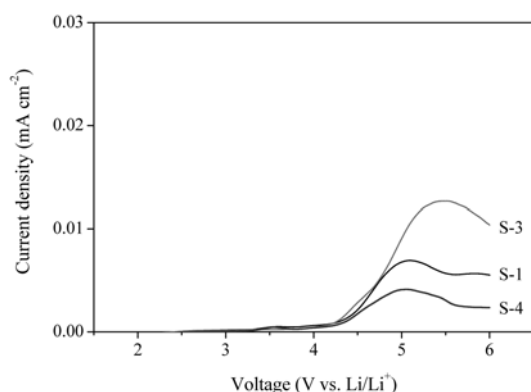


Fig. 5. Linear sweep voltammetry of gel polymer electrolytes at 25°C using stainless steel working electrode and lithium reference & counter electrode with scan rate: 1 mV s^{-1} .

용이 가능할 것으로 판단된다. 한편, S1, 4 샘플의 경우 산화피크가 5.0 V이지만 S3의 경우 5.5 V로서 차이가 발생함을 알 수 있다. 현 시점에서는 그 이유가 명확하지 않지만, 반응물의 확산현상에 원인이 있을 것으로 추측되며 cyclic voltammetry를 통한 원인규명이 필요하다고 할 수 있다.

음극에 대한 BF_3LiMA 기반 GPE의 계면반응성은 AC impedance 측정을 통한 계면저항으로 평가하였으며 이를 위하여 흑연/GPE/흑연, 리튬/GPE/흑연으로 구성된 2016형 코인셀을 제작하였다. 또한 충전을 하지 않은 상태에서 시간의 경과에 대한 계면저항의 변화를 관찰하여 전극 자체에 대한 반응성을 조사하였다. Fig. 6의 a에는 흑연/GPE/흑연의 AC impedance 측정결과를 나타내었는데, 전해질의 벌크저항과 함께 65°C , 6시간의 고분자 중합과정에서 흑연표면에 형성된 solid electrolyte interface(SEI) 피막과 그로인한 계면저항의 존재를 명확하게 확인할 수 있다. 그리고 이렇게 형성된 SEI피막은 25°C 의 저장시간에 따라 다소 증가하기는 하지만 그 값이 49시간 뒤 24Ω 정도로서 최초 19Ω 과 비교했을 때, 비교적 안정한 계면을 형성하고 있는 것으로 생각할 수 있다. 아울러 전해질의 벌크저항은 저장시간과 무관하게 일정하게 유지

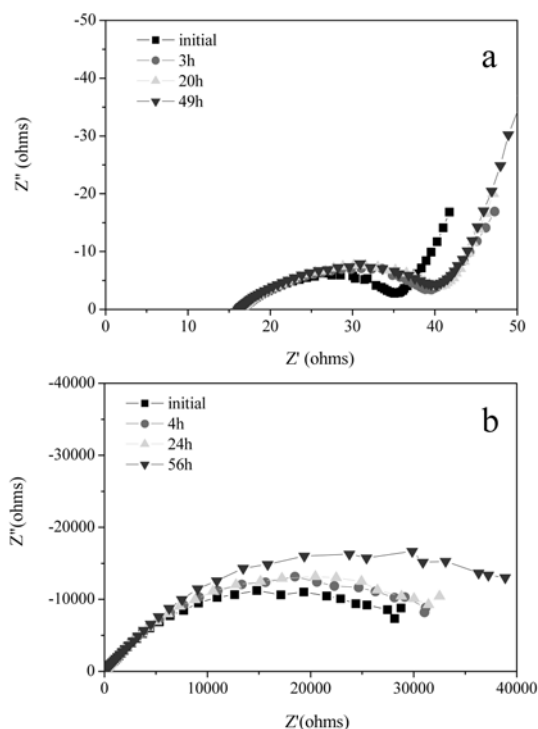


Fig. 6. AC impedance spectra of graphite/GPE/graphite (a) and graphite/GPE/lithium (b) cell as a function of storage time at 25°C without charge process after polymerization.

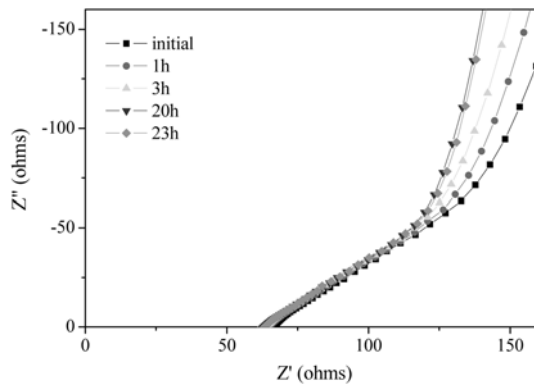


Fig. 7. AC impedance spectra of LCO/GPE/LCO symmetric cell as a function of storage time at 25°C without charge process after polymerization.

되었다. 이와 달리 Fig. 6의 b에 나타낸 것과 같이 리튬/GPE/흑연으로 이루어진 계에서는 중합 후 SEI 피막 저항이 약 30000Ω 으로 굉장히 많은 전해액의 분해가 진행되었음을 예측할 수 있다. 또한 저장시간이 증가할수록 계면저항이 불규칙하게 증가하는 것으로 봐서 상대적으로 불안정한 계면의 반응이 지속적으로 진행된다고 추측할 수 있다. 앞선 흑연/GPE/흑연 실험결과를 참고하면 이러한 계면저항의 증가가 리튬금속의 존재 때문에 발생한 것임을 쉽게 찾을 수 있다. 한편 그림에는 자세하게 확인되지 않지만 전해질의 벌크저항은 이 경우에도 $30\sim40\Omega$ 으로서 거의 일정하게 유지되고 있다. 따라서 본 연구에서 합성된 GPE 혹은 GPE를 형성하기 위해 도입된 반응물이 65°C, 6시간의 조건에서 반응성이 높은 리튬금속과 다소 빠른 분해 반응을 일으키는 것으로 생각된다. 이러한 결과로부터 리튬금속을 음극으로 활용하는 전지시스템에 BF_3LiMA 기반의 GPE를 직접 사용하기보다, vinyl carbonate (VC)와 같은 피막 형성제를 첨가제로 도입하는 방법이 필요할 것이다. 한편 Fig. 7에는 앞 실험과 같은 방법으로 측정된 LCO/GPE/LCO 셀의 AC impedance 측정결과를 나타내었다. 이 경우 흥미롭게도, 65°C, 6시간의 고분자 중합과정을 동일하게 적용하였지만 전해액의 벌크저항만 관찰된다. 다시 말해 LCO표면에서의 전해액 분해 및 그로 인한 계면피막의 형성이 관찰되지 않았다. 비록 흑연/GPE/흑연 실험결과에 비해 전해질의 벌크저항이 다소 증가하였지만 LCO표면은 BF_3LiMA 기반의 GPE와 낮은 반응성, 즉 비교적 안정한 계면특성을 지니는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 EC/DEC 전해액에 용해되는 BF_3LiMA 단량체와 PEGDA를 사용하여 GPE를 합성하고 BF_3LiMA

의 함량이 이온전도도와 전기화학적 안정성에 미치는 영향을 고찰하였다. 전체 고분자 함량 21 wt%에서 BF_3LiMA 가 많을수록 단단한 물성의 겔이 얻어졌으며 최대 상온 이온전도도인 $5.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 값이 4 wt%의 BF_3LiMA 에서 관찰되었다. 이 값을 기준으로 BF_3LiMA 의 농도가 낮아지면 적은 charge carrier 숫자에 의해, 농도가 높아지면 단단한 형태로의 물성변화에 의해 이온전도도가 낮아지는 것을 확인하였다. 또한 음이온이 고정된 자기-도핑형 겔의 겔로서 높은 전기화학적 산화 안정성을 보여주었다. 그리고 합성된 BF_3LiMA 기반의 GPE는 흑연/GPE/흑연, LCO/GPE/LCO에서 낮은 계면반응성을 보여주고 동시에 저장시간 증가에도 안정적인 계면을 형성하여 우수한 전지특성을 기대할 수 있다. 하지만 고온의 고분자 합성과정에서 발생한 리튬금속과의 높은 반응성은 반드시 해결해야 할 문제점으로 지적되었다. 이를 해결하기 위해 리튬금속과 GPE의 반응성을 감소시킬 수 있는 피막형성제의 도입이 필요함을 제안하였다. 결론적으로 BF_3LiMA 기반의 GPE에서 리튬염의 농도를 최적화함으로써 우수한 상온 이온전도도와 전기화학적 안정성을 얻을 수 있음이 확인되었고, 흑연과 LCO 양극산화물에 대한 우수한 계면특성을 확보하였다. 아울러 이러한 고분자 전해질은 흑연/전해질/LCO로 구성된 전지에서 우수한 전지특성을 가능하게 해줄 것이다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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).
2. H. Xie, J. Guan, and J. Guo, 'Synthesis and properties of ionic conducting crosslinked polymer and copolymer based on dimethacryloyl poly(ethylene glycol)' *European Polymer Journal*, **37**, 1997 (2001).
3. Y. Lee and J. Park, 'Electrochemical characteristics of polymer electrolytes based on P(VdF-co-HFP)/PMMA ionomer blend for PLIB' *J. Power Sources*, **97-98**, 616 (2001).
4. S. Zhang, L. Yang, and Q. Liu, 'Single-ion conductivity and carrier generation of polyelectrolytes' *Solid State Ionics*, **76**, 121 (1995).
5. J. Cowie and G. Spence, 'Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes' *Solid State Ionics*, **123**, 233 (1999).
6. X. Sun and C. Angell, 'New single ion conductors ("polyBOP" and analogs) for rechargeable lithium batteries'

- Solid State Ionics*, **175**, 743 (2004).
7. H. Allcock, D. Welna, and A. Maher, 'Single ion conductors-polyphosphazenes with sulfonimide functional groups' *Solid State Ionics*, **177**, 741 (2006).
 8. 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).
 9. 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).
 10. M. Watanabe, H. Tokuda, and S. Muto, 'Anionic effect on ion transport properties in network polyether electrolytes' *Electrochimica Acta*, **46**, 1487 (2001).
 11. Z. Florjanczyk, W. Bzducha, N. Langwald, J.R. Dygas, F. Krok, and B. Misztal-Faraj, 'Lithium gel polyelectrolytes based on crosslinked maleic anhydride-styrene copolymer' *Electrochimica Acta*, **44**, 3563 (2000).
 12. S. Ryu, P. Trapa, S. Olugebefola, J. Gonzalez-Leon, D. Sadoway, and A. Mayes, 'Effect of counter ion placement on conductivity in single-ion conducting block copolymer electrolytes' *J. Electrochem. Soc.*, **152(1)**, A158 (2005).
 13. M. Watanabe, Y. Suzuki, and A. Nishimoto, 'Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide' *Electrochimica Acta*, **45**, 1187 (2000).
 14. N. Choi, Y. Lee, B. Lee, J. Lee, and J. Park, 'Nanocomposite single ion conductor based on organic-inorganic hybrid' *Solid State Ionics*, **167**, 293 (2004).
 15. W. Kang, H. Park, K. Kim, and S. Ryu, 'Synthesis and electrochemical properties of lithium methacrylate-based self-doped gel polymer electrolytes' *Electrochimica Acta*, **54**, 4540 (2009).
 16. D. Kim, Y. Kim, J. Park, and S. Moon, 'Electrical properties of the plasticized polymer electrolytes based on acrylonitrile-methyl methacrylate copolymers' *Solid State Ionics*, **106**, 329 (1998).
 17. D. Vieira, C. Avellaneda, and A. Pawlicka, 'Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte' *Electrochimica Acta*, **53**, 1404 (2007).
 18. J. MacCallum, and C. Vincent, 'Polymer Electrolyte Reviews-1' 69, Elsevier Applied Science, New York (1987).