

## 폴리에틸렌 이민과 혼합된 PEO 복합체 전해질의 이온 전도도에 미치는 실리카 필러 첨가 효과

김주현\* · 김광만\*\* · 이영기\*\* · 정용주\*\*\* · 김 석\*†

\*부산대학교 화공생명공학부

609-735 부산시 금정구 장전동 산30

\*\*한국전자통신연구원 융합부품소재연구부문 전력제어소자팀

305-700 대전시 유성구 과학로 138

\*\*\*한국기술교육대학교 응용화학공학과

330-708 충청남도 천안시 병천면 가전리 307

(2010년 11월 29일 접수, 2010년 12월 30일 채택)

## Silica Filler Addition Effect on the Ion Conductivity of PEO Composite Electrolytes Blended with Poly(ethylene imine)

Juhyun Kim\*, Kwang Man Kim\*\*, Young-Gi Lee\*\*, Yongju Jung\*\*\* and Seok Kim\*†

\*Department of Chemical and Biochemical Engineering, Pusan National University

San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

\*\*Research Team of Power Control Devices, Electronics and Telecommunications Research Institute

138 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea

\*\*\*Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

307, Gajeon-ri, Byeongcheon-myeon, Cheonan-si, Chungnam 330-708, Korea

(Received 29 November 2010; accepted 30 December 2010)

### 요 약

본 연구는 이온전도도와 계면 특성을 향상시키기 위해 PEO, poly(ethylene oxide)와 PEI, poly(ethylenimine)의 블렌드에 무기 필러인 실리카를 첨가한 고분자 전해질을 조사하였다. 리튬염으로  $\text{LiClO}_4$ 를 사용하고 무기 필러로서 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 고분자 복합체 전해질에 첨가해서 전해질 응용 가능성 측정을 위해 AC임피던스법을 이용하여 이온전도도를 측정하였다. 임피던스 측정에서 무기 필러의 첨가량이 증가함에 따라 반원의 크기가 점점 감소하는 것은, 이온전도도가 첨가량이 20 wt%가 될 때까지 증가하는 경향을 보여주었다. 하지만, 첨가량이 20 wt% 이상이 되었을 때는 앞서 측정한 이온전도도와 큰 차이가 없어 무기 필러가 포화 상태가 됨을 알 수 있었다. XRD 분석을 이용하여 PEO의 회절 피크가 감소함을 알 수 있었는데, 무기 필러의 첨가로 인해 결정화도가 감소됨을 알 수 있었다. 전해질 막의 형태학 구조 변화를 알아보기 위해 SEM 분석을 이용하였는데, 실리카 함량이 높을 때, 더 비균일한 형태학적 구조, 즉 실리카가 강한 결합력을 지니는 PEI로 인해 고르게 분산되어 있는 형태를 보였다.

**Abstract** – In this study, poly(ethyleneoxide) and poly(ethylene imine) polymer blends containing fumed silica fillers were studied in order to enhance the ion conductivity and interfacial properties. Lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) as a salt, and silica( $\text{SiO}_2$ ) as the inorganic filler were introduced into the polymer composite electrolyte composites and the composites were examined to evaluate their ionic conductivity for a possibility test of electrolyte application. As the diameter of semicircle in an impedance test became smaller, ionic conductivity of composite electrolytes had been enhanced by addition of 20 wt% silica filler. However, the conductivity was not greatly changed over 20 wt% content because the silica was sufficiently saturated in the polymer electrolytes. Diffraction peaks of PEO became weaker with the addition of inorganic fillers using XRD analysis. It showed that a crystallinity was proportionally reduced by increasing filler contents. The morphology of composite electrolyte films has been investigated by SEM. The heterogeneous morphology which silica was evenly dispersed by the strong adhesion of PEI was shown at higher contents of silica.

Key words: Polymer Electrolyte, PEO, Composite, Ion Conductivity, Fumed Silica

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: seokkim@pusan.ac.kr

‡이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

## 1. 서 론

이차전지는 방전을 통하여 화학에너지를 전기에너지로 변환하여 사용하고, 이의 역반응인 충전 과정을 통하여 전기에너지를 화학에너지로 변환하여 저장함으로써 반복 사용할 수 있는 장치이다. 소형 2차 전지로서 니켈카드뮴전지와 니켈수소전지가 많이 사용되어 왔으나 최근에 휴대용, 무선 전자제품의 소형화, 경량화 추세에 따라 이들 제품 특성에 부응하는 고에너지 밀도의 2차 전지가 필요하게 되었다[1,2].

리튬 이온전지는 이러한 요구를 충족시키는 고성능 전지로서 에너지 밀도가 높고 작동전압이 높을 뿐 아니라 우수한 보존 및 수명 특성을 가지는 등 많은 장점을 지니고 있다. 그러나 전자기기의 소형화, 휴대화 추세에 비해 상대적으로 전원의 크기가 크게 감소되지 않고 있다. 이에 따라, 에너지 밀도가 더욱 증대되어 성능이 우수하고 소형인 리튬이온전지의 개발이 매우 절실한 문제가 되었다.

리튬 이온전지의 경우, 유기 용매를 사용하는 액체 전해질을 사용하고 있다. 그러나 이러한 액체 전해질의 사용에는 여러 가지 단점들이 존재하여 응용이 제한되고 있다. 예를 들어, 전지의 충격에 의해 액체 전해질이 누액 및 누출될 염려가 있으며, 이러한 유기 용매 전해액은 환경에 대해서도 유독성을 가지고 있고, 휘발성을 가지고 있으므로 그 함량이 감소하거나 발화의 위험성도 가지고 있다. 또한, 기계적 특성이 낮기 때문에 알루미늄으로 코팅된 플라스틱 포장재를 사용할 수 없고, 무거운 금속 재질의 캔을 사용해야 한다[3]. 순수 고체 성분 전해질로 발전하기 전의 중간 단계로서 액체전해질과 고체 전해질의 장점을 모두 갖춘 겔 형태의 폴리머 전해질이 개발되어 상용화되고 있다. 하지만, 겔-폴리머 전해질도 액체 성분을 포함하고 있기 때문에 새로운 개념의 격리막과 전해질 개발이 요구된다. 이러한 여러 단점을 해결하기 위해 고체 성분 전해질이 요구되고 있다. 전해액으로 유기용매를 사용하는 대신에 고체 고분자 전해질을 사용함으로써 기계적 안정성과 전지내의 전극과 전해질간의 접촉특성 향상과 같은 물질 개선에 큰 기여를 하고 큰 에너지 밀도를 기대할 수 있다[4-6].

이온 전도성 고분자로 poly(ethyleneoxide) (PEO)계 고분자를 사용한 고분자 전해질연구가 활발히 진행되어 왔는데[7,8], PEO계 고분자 전해질은 상온에서 결정질 구조와 비정질이 혼합되어 있는 이중상(binary phase)계이며, 또한 결정질 상이 매우 느리게 평형화되기 때문에 상온에서  $10^{-8} \sim 10^{-9}$  S/cm의 낮은 이온전도도와[9] 낮은 리튬 이온 운반율(lithium transference number)로 인해 이차전지로서의 실용화에 어려움을 드러내고 있다[5,6,10,11].

이러한 문제점을 개선시키기 위해, 지난 몇 년간 고분자 복합체에 세라믹 필러의 첨가하는 연구가 활발히 진행되었는데,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  등과 관련된 무기 산화물질의 첨가에 따른 전기화학적 특성에 관한 연구가 진행되었다. 무기필러를 고분자 매트릭스에 분산시킴으로써 우수한 열적 안정성, 기계적 성질 및 난연성을 가진다는 것을 알 수 있다[12-21]. 또한, PEI는 고분자 전해질에서 매트릭스로서 사용되었다. PEI를 매트릭스로 사용한 고분자 전해질은 상온에서  $10^{-8}$   $S\cdot cm^{-1}$ , 150 °C에서  $10^{-3}$   $S\cdot cm^{-1}$ 의 이온전도도 값을 나타낸다[22-24].

본 연구에서는 이민기를 가져 결합력이 좋은 poly(ethyleneimine) (PEI)를 PEO와 블렌딩하여 무기필러인 실리카의 분산성을 더욱 향상시킨 고분자 복합체 전해질을 제조하여, 실리카의 첨가량에 따라 결정화도 및 이온전도도의 물리적 및 전기화학적 특성에 미치는 영

향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 시약

이번 연구에서 사용된 고분자 전해질의 재료는 PEO( $M_w=1.0 \times 10^6$ , Aldrich), PEI( $M_w=7.0 \times 10^4$ , Aldrich)이고, 가소제 성분으로 propylene carbonate(PC, Junsei)를 추가적인 처리 없이 사용하였으며, Fumed silica는 Aldrich에서 구입하였고, 용매로 사용한 acetonitrile 또한 추가적인 처리 없이 사용하였다. 리튬염으로 사용한 lithium perchlorate ( $LiClO_4$ , purity >95%, Wako)는 진공조건에서 24시간 건조 후 사용하였다.

### 2-2. 고분자 전해질의 제조

본 연구에서 사용된 모든 고분자 전해질은 solution casting technique으로 준비되었다. PEO와 높은 유전상수의 특성을 지니는 PC, propylene carbonate를 1:0.2의 비율로 ACN, acetonitrile을 용매로 상온에서 3시간 교반을 하고,  $LiClO_4$ 를 PEO와 16:1의 비율로 혼합하여 상온에서 추가적인 1시간의 교반을 하였다. 교반을 한 뒤, 용액을 petri dish에 casting한 뒤, 오븐에서 진공상태의 45~50 °C 조건 하에 24시간을 건조하여 고체 전해질 막을 제조하였다. 제조된 전해질 막은 가로:세로:2:1(cm)인 두 개의 스테인레스 스틸을 사용하여 샌드위치 모양의 간이 cell을 만들었다.

### 2-3. 고분자 전해질의 결정화도와 전기화학적 특성

실리카 첨가량에 따른 고분자 전해질의 결정화도에 미치는 영향을 알아보기 위해 X-ray 회절 분석기(XRD)를 사용하였고, 전해질 막의 표면 형태학(morphology) 구조 변화를 알아보기 위해 FE-SEM 분석을 사용했다. 또한 고분자 전해질의 이온전도도를 측정하기 위해 교류 임피던스(AC impedance) 측정기 IVIUM STAT(Ivium Technologies, Netherlands)를 사용하여 두 개의 스테인레스 스틸 전극에 전해질 막을 샌드위치 모양의 형태로 제조하여 10 Hz~200 kHz의 주파수 범위에서 벌크상의 저항( $R_b$ )을 측정하여 이온전도도의 값을 계산할 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 고분자 전해질의 표면구조 및 결정화도 변화

고분자 전해질의 표면구조 변화 결과를 확인하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 분석을 이용하여 Fig. 1에 나타난 바와 같이 실리카의 첨가량이 0, 5, 10, 20, 30 wt%로 변화함에 따른 형태학의 변화를 관찰하였다. 실리카의 함량이 0 wt%의 고분자 전해질에서는 명확한 상 분리 현상이 없이 대체적으로 균일한(homogeneous) 상을 보이고 있다. 하지만, 실리카의 성분 함량이 5, 10, 20 wt%로 증가함에 따라 블렌딩한 고분자와 무기 필러의 결합된 상태가 비균일한(heterogeneous) 상으로 변화하는 모습을 관찰 할 수 있었는데, 특히 첨가량이 30 wt%가 되었을 때, 20 wt%와 형태학적 특성의 차이가 거의 나타나지 않는다는 것을 볼 수 있었다. 이는 실리카에 의해 고분자 복합체 전해질의 비정질(amorphous) 영역의 확대를 가져와 리튬 이온의 이동(transport)이 증가하여 이온전도도가 향상될 수 있는 구조를 가지고 있다가, 점점 반응성이 좋은 이민기를 가진 PEI와

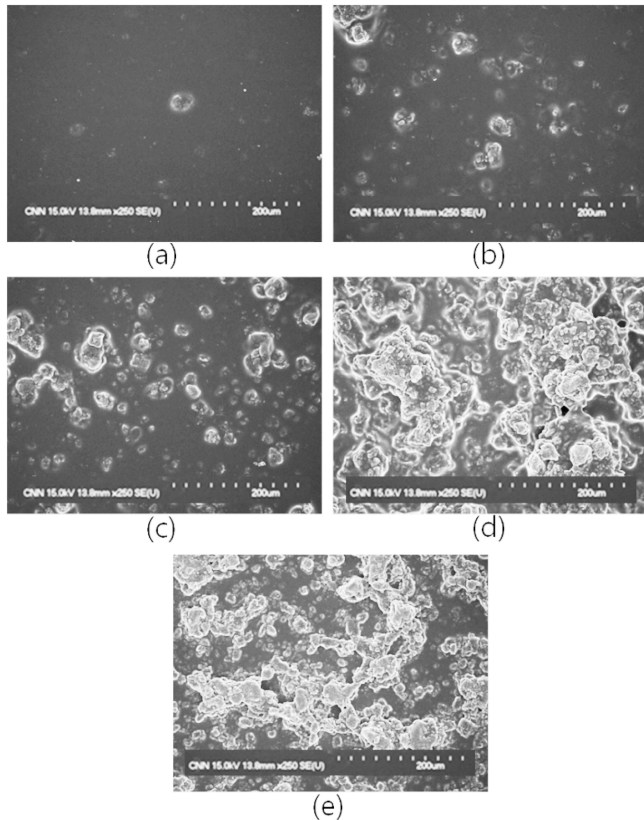


Fig. 1. SEM images of polymer composite electrolytes incorporating (a) 0 (b) 5 (c) 10 (d) 20 (e) 30 wt% of silica.

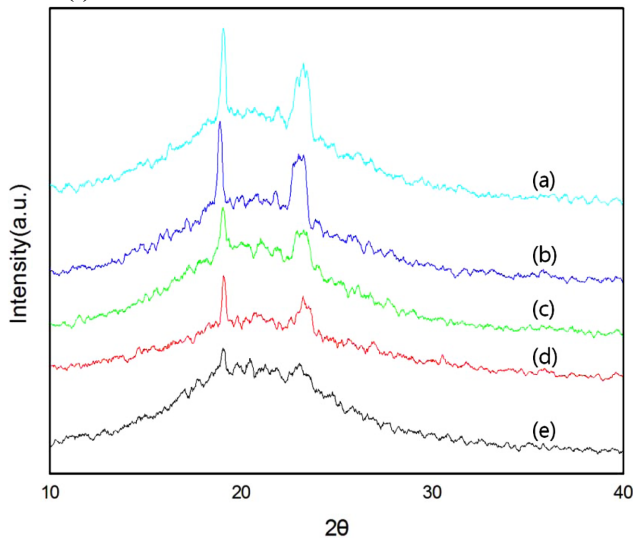


Fig. 2. XRD patterns of polymer composite electrolytes incorporating (a) 0 (b) 5 (c) 10 (d) 20 (e) 30 wt% of silica.

과량의 실리카가 고분자 복합체에 결착하여 충분히 포화된 상태가 되면서 형태학 변화에서 큰 차이가 나타나지 않다는 것을 살펴 볼 수 있었다.

Fig. 2는 XRD 분석을 통해 PEO에 의한 피크가 주로 나타나는 영역에서 관찰한 PEO/PEI의 고분자 복합체 전해질에 실리카의 첨가에 따른 결정성의 변화를 나타낸 것이다. 주로 PEO의 결정화 영역은 2θ의 15~30°의 영역에서 관찰할 수 있었고, 무기 필러인 실리카를 첨가함에 따라 결정성이 감소함을 확인할 수 있었다. Fig. 2의 결과에

서 관찰된 바와 같이, 무기 필러가 20, 30 wt%에서 큰 결정성의 감소를 보였는데, 이는 0 wt%에서 보여지는 피크와 큰 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 결정성 영역과 비결정 영역이 공존하는 반결정 고분자인 PEO가 PEI의 반응성이 강한 이민기와 무기 필러 실리카로 인해 합입됨에 따라 PEO의 결정성 영역의 성장을 억제하여, 이로 인해 결정성 피크 intensity의 감소, 즉 결정화도가 감소되는 결과를 이끌어 내는 것으로 판단된다[25].

### 3-2. 고분자 전해질의 이온전도도

실리카의 첨가량에 따른 고분자 전해질의 이온전도도 변화를 살펴보기 위해 임피던스를 측정하였다. 실리카의 첨가량에 따른 상온에서의 벌크상의 저항( $R_b$ )을 구할 수 있는 임피던스 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. 벌크상의 저항( $R_b$ )은 반원(semi-circle)의 크기와 비례하는 특성을 가지고 있는데, x축과 접하는 반원 크기가 작아질수록 저항 수치가 작아짐을 예측할 수 있다. 이온전도도( $\sigma$ )는 다음 식 (1)을 이용하여 구할 수 있다[26-28].

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{R_b A}{t} \quad (1)$$

여기서,  $t$ 는 고분자 전해질의 두께 그리고  $A$ 는 고분자 전해질의 면적을 의미한다.

벌크상의 저항( $R_b$ )은 PEO 고분자 전해질보다 PEI를 첨가한 고분자 전해질이 감소하는 것을 알 수 있었고, PEI를 첨가한 전해질에 실

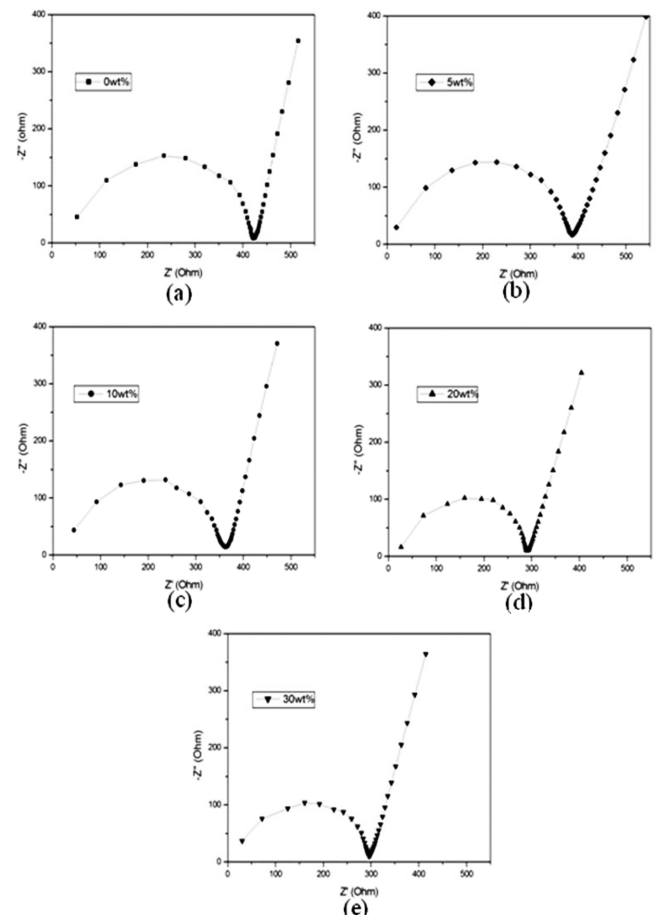


Fig. 3. Impedance plots of polymer composite electrolytes incorporating (a) 0 (b) 5 (c) 10 (d) 20 (e) 30 wt% of silica.

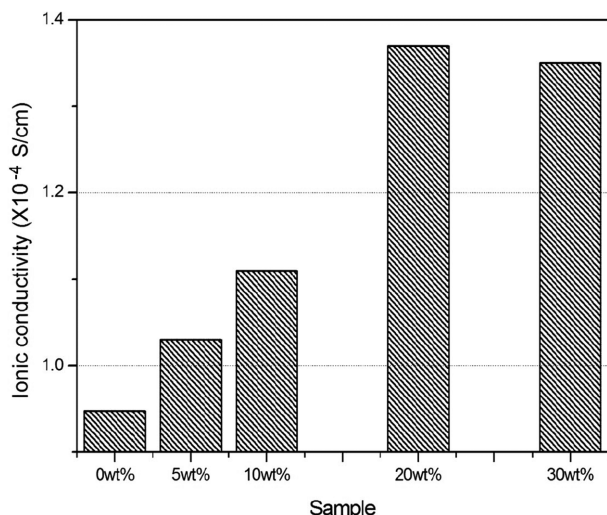


Fig. 4. Room-temperature ionic conductivity of polymer composite electrolytes with a different weight content of silica.

리카를 20 wt% 첨가하였을 때 가장 큰 저항감소를 보였고, 20 wt%를 넘어 30 wt%가 되었을 때는 앞서 측정된 저항감소와 큰 차이가 없이 포화 상태가 됨을 알 수 있었다. 이러한 복합체 전해질의 벌크상의 저항( $R_b$ )이 감소된 결과는, 이온전도도가 증가함을 의미한다. PEO의 고유한 특징 중에 하나인 결정성이 높은 특성 즉, 고분자 사슬이 유연하게 되지 못하는 현상을 막기 위해서, 실리카 필러를 첨가하여 그 첨가 효과를 얻고자 하였다. 또한, PEI 고 분자를 첨가함으로써 실리카 입자가 PEO 고분자 매트릭스에서 더 잘 분산되어 응집되는 현상을 방해하고자 한 결과이다. 필러에 의한 결정화도 감소 효과는 최적인 조성이 존재하고 그 이상 도입하는 경우, 조성에 따른 변화가 거의 없는 현상이 관찰되었다.

Fig. 4에서 실리카의 첨가량에 따른 이온전도도의 증가된 현상을 확인할 수 있는데, 이러한 복합체 전해질의 이온 전도도의 변화되는 결과는 PEO 고분자와 PEI 고분자가 혼합된 블렌드에 무기 필러인 실리카를 첨가함으로써 얻을 수 있었다. 실리카 필러의 함량을 증가시키면 따라서 PEO 고분자의 높은 결정성 영역을 방해하여 결정화도를 낮출 수 있었다. 결정화도를 낮추어 비결정질 영역을 확대시켜 고분자의 유연성을 향상시키면 리튬 이온의 이동 능력을 향상시켜 궁극적으로 이온전도도를 향상시킬 수 있었다. 하지만, 본 연구에서는 실리카의 첨가에 따른 고분자 전해질의 이온전도도는 첨가량과 비례하여 선형적으로 증가하지 않으며, 20 wt%에서 포화수치에 도달하고 30 wt%에서는 약간의 이온전도도의 감소를 관찰할 수 있었다. 이러한 과량의 필러를 도입한 경우에 이온전도도가 약간 감소하는 이유는 필러의 양이 많아짐에 따라 응집 현상이 심하게 되어서 이온 전도 현상을 방해하는 역할을 하게 되는 것으로 생각되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고분자 전해질의 이온전도도 변화 거동을 알아보기 위해서 PEO 고분자와 PEI 고분자를 블렌딩하여, 리튬염과 실리카를 첨가한 고분자 전해질을 제조해서 임피던스, 결정화도를 조사하여 전기화학적 및 물리적 특성을 고찰하였다. XRD 결과를 통해, 제조된 고분자 전해질은 실리카를 첨가함으로써 PEO의 결정화를 감

소시킬 수 있는데, 첨가제 0 wt%일 때의 피크와 첨가제 20 wt%, 30 wt%일 때의 피크 차이가 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 FE-SEM 분석을 통해, 전해질 막의 표면 구조변화를 관찰하였는데, 반응성이 좋은 이민기를 가진 PEI에 의해 실리카가 고분자 전해질에 전체적으로 고르게 퍼져 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 임피던스 측정으로 벌크상의 저항을 측정함으로써, 이온전도도의 변화를 관찰하였는데, 무기 필러의 첨가량이 5, 10, 20 wt%로 증가함에 따라 이온전도도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만 첨가량이 30 wt%가 되었을 때, 20 wt%와 차이가 크지 않고 오히려 조금 감소하는 성향을 알 수 있었는데, 그것은 무기 필러의 첨가량이 20 wt%에서 충분히 포화상태가 되어 큰 차이가 나타나지 않은 것으로 보였다.

#### 감 사

“이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 나노기반 정보·에너지 사업본부 - 신기술 융합형 성장동력사업의 지원(2010K001099)”과 Brain Korea21 사업단의 재원에 의해 수행된 연구입니다.

#### 참고문헌

1. van Schalkwijk, W. A. and Scrosati, B., “Advances in Lithium-Ion Batteries,” Kluwer Academic, New York, 2002.
2. Nazri, G. A. and Pistoia, G., “Lithium Batteries,” Kluwer Academic, New York, 2004.
3. Fonseca, C. P., Rosa, D. S., Gaboardi, F. and Neves, S., “Development of a Biodegradable Polymer Electrolyte for Rechargeable Batteries,” *J. Power Sources*, **155**, 381(2006).
4. Dias, F. B., Plomp, L. and Veldhuis Jakobert, B. J., “Trends in Polymer Electrolytes for Secondary Lithium Batteries,” *J. Power Sources*, **88**, 169(2000).
5. Meyer, W. H., “Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries,” *Adv. Mater.*, **10**, 439(1998).
6. Song, J. Y., Wang, Y. Y. and Wan, C. C., “Review of Gel-type Polymer Electrolytes for Lithium-ion Batteries,” *J. Power Sources*, **77**, 183(1999).
7. Fenton, D. E., Parker, J. M. and Wright, P. V., “Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(ethylene oxide),” *Polymer*, **14**, 589 (1973).
8. Appetecchi, G. B., Shin, J. H., Alessandrini, F. and Passerini, S., “0.6 Ah Li/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Battery Prototypes Based on Solvent-free PEO-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Polymer Electrolytes,” *J. Power Sources*, **143**, 236(2005).
9. Kim, D. W., “Electrochemical Characterization of Poly(ethylene-co-methyl acrylate)-based Gel Polymer Electrolytes for Lithium-ion Polymer Batteries,” *J. Power Sources*, **87**, 78(2000).
10. Tarascon, J. M. and Armand, M. B., “Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries,” *Nature*, **414**, 359(2001).
11. Gray, F. M., “Polymer Electrolytes,” Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
12. Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L. and Scrosati, B., “Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries,” *Nature*, **394**, 456(1998).
13. Kim, S. C., Oh, T. H., Kim, D. W., Lee, C. J. and Kang, Y. K.,

- "Ion-Conducting Hyperbranched PEG Electrolytes Derived from Poly(glycidol)," *Macromol. Res.*, **17**, 141(2009).
14. Dissanayake, M. A. K. L., Jayathilaka, P. A. R. D., Bokalawala, R. S. P., Albinsson, I. and Mellandar, B. E., "Effect of Concentration and Grain Size of Alumina Filler on the Ionic Conductivity Enhancement of the  $(\text{PEO})_9\text{LiCF}_3\text{SO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$  Composite Polymer Electrolyte," *J. Power Sources*, **409**, 119(2003).
15. Krejza, O., Velická, J., Sedlářiková, M. and Vondrák, J., "The Presence of Nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in PMMA-based Gel Electrolytes," *J. Power Sources*, **178**, 774(2008).
16. Kumar, B. and Scanlon, L. G., "Polymer-ceramic Composite Electrolytes: Conductivity and Thermal History Effects," *Solid State Ionics*, **124**, 239(1999).
17. Jeon, J. D., Kim, M. J. and Kwak, S. Y., "Effects of Addition of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles on Mechanical Properties and Ionic Conductivity of Solvent-free Polymer Electrolytes Based on Porous P(VdF-HFP)/P(EO-EC) Membranes," *J. Power Sources*, **162**, 1304(2006).
18. Aravindan, V., Vickraman, P. and Krishnaraj, K., " $\text{Li}^+$  ion Conduction in  $\text{TiO}_2$  Filled Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene Based Novel Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes with LiDFOB," *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 1474(2009).
19. Shin, J. H., Alessandrini, F. and Passerini, S., "Comparison of Solvent-Cast and Hot-Pressed  $\text{P}(\text{EO})_{20}\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$  Polymer Electrolytes Containing Nanosized  $\text{SiO}_2$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A283(2005).
20. Stephan, A. M. and Nahm, K. S., "Review on Composite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries," *Polymer*, **47**, 5952(2006).
21. Shukla, A. K. and Kumar, T. P., "Materials for Next-generation Lithium Batteries," *Curr. Sci.*, **94**, 314(2008).
22. Chang, C. K., Davis, G. T., Harding, C. A. and Takahashi, T., "Polymeric Electrolyte Based on Poly(Ethylene Imine) and Lithium Salts," *Solid State Ionics*, **18-19**, 300(1986).
23. Tanaka, R., Fujita, T., Nishibayashi, H. and Saito, S., "Ionic Conduction in Poly(ethylenimine)-and Poly(N-methylethylenimine)-lithium Salt Systems," *Solid State Ionics*, **60**, 119(1993).
24. Rey, I., Bruneel, J. L., Grondin, J., Servant, L. and Lassegues, J. C., "Raman Spectroelectrochemistry of a Lithium/Polymer Electrolyte Symmetric Cell," *J. Electrochem. Soc.* **145**(9), 3034(1998).
25. Kim, S., Hwang, E. J., Lee, J. R., Kim, H. I. and Park, S. J., "Preparation and Electrochemical Properties of Polymeric Composite Electrolytes Containing Organic Clay Materials," *Polym (Korea)*, **31**(4), 297(2007).
26. Park, M. K., Kim, H. S., An, J. H. and Kim, J., "New Oligomeric Ether Plasticizers for Solid Polymer Electrolytes: Synthesis and Electrical Properties of Oligomeric PEO Having Bis(five-membered cyclic carbonate)s at Chain Ends," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(2), 222(2005).
27. Kim, S. and Park, S. J., "Interlayer Spacing Effect of Alkylammonium-modified Montmorillonite on Conducting and Mechanical Behaviors of Polymer Composite Electrolytes," *J. Colloid Interface. Sci.*, **332**, 145(2009).
28. Kim, S. and Park, S. J., "Preparation and Electrochemical Behaviors of Polymeric Composite Electrolytes Containing Mesoporous Silicate Fillers," *Electrochim. Acta*, **52**, 3477(2007).