

MCM-41/Poly(ethylene oxide) 복합체로 구성된 고분자 전해질의 제조와 전기화학적 특성

김 석 · 강진영 · 이성구 · 이재락 · 박수진[†]

한국화학연구원 화학소재연구부

(2005년 4월 26일 접수, 2005년 6월 16일 채택)

Preparation and Electrochemical Characteristics of Polymer Electrolyte Based on MCM-41/Poly(ethylene oxide) Composites

Seok Kim, Jin-Young Kang, Sung-Goo Lee, Jae-Rock Lee, and Soo-Jin Park[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O.Box 107, Yusong, Deajeon 305-600, Korea

(Received April 26, 2005; accepted June 16, 2005)

초록 : 본 연구에서는 mobil crystalline material-41(MCM-41)의 함량 변화에 따른 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)의 이온전도도의 변화를 고찰하기 위하여, poly(ethylene oxide)(PEO), 메조포러스 기공 구조를 가지는 MCM-41 분자체, 그리고 리튬염을 이용하여 SPE를 제조하였다. SPE의 결정화도는 X-선 회절분석(XRD) 및 시차주사열량계(DSC)를 통하여 살펴보았으며, 주파수반응분석(FRA)으로 이온전도도를 측정하여 이온 전도거동을 고찰하였다. 그 결과, MCM-41을 고분자 혼합물에 첨가함에 따라 PEO의 결정성 영역의 성장을 억제할 수 있었으며, 이는 MCM-41이 메조포러스한 구조를 가지고 있기 때문이다. 또한, P(EO)₁₆LiClO₄/MCM-41 전해질 복합체의 이온 전도도는 8 wt%의 MCM-41을 첨가한 경우 가장 큰 이온전도도를 가지며, 8 wt% 이상에서는 다소 감소된 이온전도도를 가짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 이온전도도의 특성은 MCM-41의 첨가에 따른 고분자의 결정화도 변화와 밀접한 관계를 맺고 있다.

Abstract: In this work, the solid polymer electrolyte (SPE) composites, which are composed of poly(ethylene oxide) (PEO), mesoporous mobil crystalline material-41 (MCM-41), and lithium salt, are prepared in order to investigate the influence of MCM-41 contents on the ionic conductivity of the composites. The crystallinity of the SPE composites was evaluated using differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The ionic conductivity of the SPE composites was measured by the frequency response analyzer (FRA). As a result, the addition of MCM-41 into the polymeric mixture prohibited the growth of PEO crystalline domain due to the mesoporous structures of the MCM-41. The P(EO)₁₆LiClO₄/MCM-41 electrolytes show an increased ion conductivity as a function of MCM-41 content up to 8 wt% and a slightly decreased conductivity over 8 wt%. These ion conductivity characteristics are dependent on a change of polymer crystallinity in the presence of MCM-41 system.

Keywords: solid polymer electrolyte, ionic conductivity, crystallinity, mobil crystalline material-41.

1. 서론

복합재료는 서로 다른 물성을 나타내는 둘 또는 그 이상의 물리적·화학적으로 구별되는 상(phase)으로 구성되며, 이러한 복합재료의 물성은 서로 다른 상간의 혼합 비율, 형태학, 그리고 분산상의 크기 등에 의해 결정된다.^{1,4} 이러한 고분자 복합재료는 상온에서부터 200 °C 까지의 넓은 온도 범위에서 주로 사용되며, 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE) 복합재료는 고에너지 밀도의 2차 전지, 연료전지, 그리고 센서 등과 같은 다양한 전기화학적 장치에 응용 가능성을 지닌 것으로 알려져 있다.^{5,7}

SPE는 얇은 필름형태로 제조가능하며, 우수한 기계적 물성, 그리고

전극과 전해질간의 우수한 접착력 등의 여러 가지 면에서 이점이 있으나, 수용액 또는 젤 상태의 전해질에 비하여 상온에서 상대적으로 낮은 이온전도도를 가지므로 고에너지원으로 사용하기에는 어려움이 있다. 이러한 이온전도도는 SPE의 분자 구조와 양이온 운반율과 관계되며, 이러한 특성은 염에 존재하는 양이온과 결합된 SPE의 원자배열과 관련이 있다고 한다. 즉, SPE에 사용되는 염은 양이온을 제공해 줄 뿐만 아니라, 유리전이온도(T_g)의 증가와 무정형 영역의 확대를 가져오며, 그 결과 일반적으로 이온전도도가 증가한다고 한다. 그러나 과량의 염의 사용은 염의 ion-pairing 형성률을 증가시켜 염의 응집(aggregation)을 촉진하고 이는 결국 이온전도도와 기계적 물성 저하의 주된 원인이 되는 것으로 알려져 있다.^{8,9} 이러한 문제점을 해결하기 위해 TiO₂, Al₂O₃, SiO₂, 활성 실리카, 그리고 세라믹 파우더 등의 무기 산화물 첨가 및 액상의 가소제의 첨가 등의 방법들이

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: psjin@kriict.re.kr

시도되고 있다.¹⁰⁻¹⁶ 이중 가소제를 첨가함에 따라 SPE의 이온전도도는 증가되나, 전해질의 기계적 물성의 저하와 양극과 반응하는 문제점이 있다고 한다.¹⁰ 반면에 SPE에 충전제로 무기 산화물을 첨가함에 따라서 SPE의 이온전도도 증가뿐만 아니라, 기계적 물성의 향상과 양극/음극 계면 접착력의 장점을 지니고 있다.¹¹⁻¹⁶

본 실험에서 사용한 PEO는 높은 컴플라이언스와 녹는점 영역(T_m)에 이르기 전까지의 좋은 기계적 안정성, 그리고 얇은 필름 제조의 적합성 등을 지니고 있으며, 이는 SPE로서의 유용성을 시사한다고 하겠다.^{17,18} 그러나 이러한 이점에도 불구하고 PEO의 결정성 영역이 염의 이동을 방해하여 낮은 이온전도도를 갖는 단점을 지니고 있다. 이러한 PEO의 결정성 영역 감소와 이온전도도를 증가시키는 방법 중의 하나가 유기 또는 무기 충전제를 사용한 SPE 복합재료이다.¹⁷⁻²⁵ 따라서, 본 실험에서는 무기 충전제로 mobil crystalline material-41 (MCM-41)을 사용하여 SPE 복합재료를 제조하였다. 미국 Mobil사에서 개발된 메조포어(mesopore) 물질의 하나인 MCM-41은 1992년 액정 템플레이트(liquid crystal template) 메커니즘에 의해 제조되었으며, MCM-41의 구조는 1차원의 pore들이 6각형의 array 형태로 정렬된 메조포러스한 튜브(mesoporous tube)로 이루어진다. 이러한 잘 정렬된 메조포러스한 6각형 벽은 실리카와 비슷한 비정질의 벽으로 구성되어, 이는 MCM-41의 결정성을 결정한다고 한다.²⁶⁻²⁸

따라서, 본 실험에서는 매트릭스로 사용한 PEO의 결정성 영역의 감소를 위해, 메조포러스한 기공구조를 가지는 MCM-41을 합성하여 $P(EO)_xLiClO_4/MCM-41$ 의 SPE를 제조하였다. 그리고 제조된 SPE는 충전제인 MCM-41의 첨가량의 변화에 따른 SPE의 결정화도의 변화 및 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

분자량 2.0×10^5 인 poly(ethylene oxide) (PEO)와 리튬염인 $LiClO_4$ 는 Aldrich사에서 구입하였으며, 용매로 사용된 acetonitrile은 Junsei Chemical(Japan)에서 구입하여 사용하였다. 충전제로 사용되는 MCM-41의 제조를 위해 실리카원인 colloidal silica Ludox H40을 (주)유니캡에서, 계면활성제로 사용된 cetyltrimethylammonium chloride(CTMACI) solution은 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

2.2 MCM-41의 합성

Colloidal silica인 Ludox H40 14.3 g과 1 M NaOH 수용액 46.9 g을 353 K에서 2시간 동안 교반하여 sodium silicate 용액을 제조하였다. 20 g의 CTMACI과 28 wt% NH_3 수용액 0.29 g을 실온 하에서 1시간 동안 교반 후, 이에 미리 제조한 sodium silicate 용액을 천천히 적하하고 실온에서 1시간 더 교반하였다. 이 젤 혼합물을 370 K에서 24시간 동안 가열한 후, 실온에서 냉각하고 30 wt% acetic acid를 사용하여 pH 10.2로 조절하였다. pH 조절 후 370 K에서 24시간 동안 가열하는 과정을 두 번 더 반복 시행한 후, 침전된 생성물을 여과·세척하여 370 K에서 건조하였다.²⁹ 이후, 생성물을 유기 템플레이트를 제거하기 위해서 공기 중에서 823 K에서 5시간 동안 소성 과정을 거쳐 MCM-41을 얻었다.

2.3 나노복합체 SPE 제조

PEO는 50 °C에서 MCM-41과 $LiClO_4$ 는 130 °C에서 24시간 동안 건조하여 사용하였으며, $LiClO_4$ 를 acetonitrile로 용해한 후 여기에 MCM-41을 첨가하여 10분 동안 sonication을 시행하였다. 여기에 PEO

를 $[EO]$ 와 $[Li^+]$ 의 16:1의 비율로 가하여 24시간 동안 교반한 후 이를 40 °C의 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하여 SPE를 제조하였다.

2.4 표면 모폴로지 및 결정화도

PEO에 $LiClO_4$ 과 MCM-41을 첨가에 따른 SPE의 표면 변화를 주사전자 현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 관찰하였다. 또한, 시차주사열량계(DSC, Perkin Elmer DSC6)와 X-선 회절분석(XRD)을 통해 MCM-41의 첨가가 PEO의 결정화도에 미치는 영향을 살펴 보았으며, DSC는 상온에서 125 °C까지 N_2 분위기하에서 5 °C/min의 승온속도로 시행하였다.

2.5 전기화학적 특성

제조된 SPE의 이온전도도를 측정하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정은 두 개의 스테인레스 스틸 전극에 전해질 필름을 샌드위치 형태로 제조하여 10 Hz~10 kHz의 주파수 범위에서 주파수반응분석(frequency response analyzer, FRA)이 연결된 AUTOLAB 30(potentiostat/galvanostat) (Eco Chemie, Netherlands)을 이용하여 측정하였다.

벌크상의 저항(R_b)은 FRA 소프트웨어를 이용하여 equivalent circuit analysis를 통해 측정하였으며, 전도도(σ)는 (1)식과 같다.

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

여기서, l 는 SPE의 두께 그리고 A 는 SPE의 면적을 의미한다.

3. 결과 및 토론

3.1 MCM-41의 합성

합성된 MCM-41과 소성 과정을 거친 MCM-41의 변화는 Figure 1을 통해 관찰한 결과, 두 경우 모두 3500 cm^{-1} 에서 -OH 피크 그리고 980 와 810 cm^{-1} 에서 Si-OH와 Si-O-Si의 특성 피크가 모두 나타남을 확인할 수 있었다. 그러나, 소성 단계를 거치기 전의 합성된 MCM-41의 경우에서만 $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 유기 계면활성제의 특유 피크가 나타남을 관찰할 수 있었다. 이는 유기 템플레이트 성분이 세척과정을 통해 제거되지 못하나, 소성 과정에서 완벽히 제거됨을 의미한다.

이러한 MCM-41의 결정성은 $2\theta < 7^\circ$ 영역의 XRD 피크에서 관찰

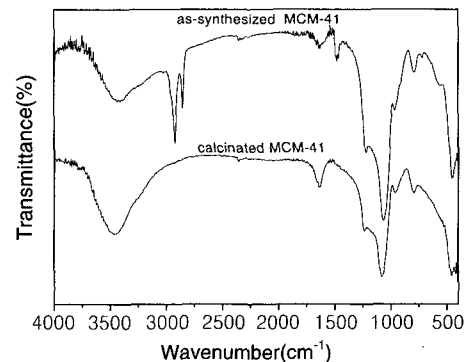


Figure 1. FT-IR absorption spectra as synthesized MCM-41 and calcinated MCM-41.

할 수 있으며, 따라서 본 실험에서 합성한 MCM-41의 XRD 결과를 통하여 MCM-41의 결정성을 확인할 수 있었다. 즉, Figure 2는 소성 단계를 거친 MCM-41의 XRD결과를 나타내며, MCM-41의 특유 피크인 강한 [100] 면 피크와 [110], [200], 그리고 [211] 면의 피크들을 2θ 영역의 $2\sim 7^\circ$ 부근에서 관찰할 수 있었다. 이를 통해 본 실험에서 사용한 MCM-41이 합성 되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 SPE의 결정화도

Figure 3과 Figure 4는 XRD를 통해 관찰한 SPE 결정화 영역의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 PEO의 결정화 영역은 2θ 의 $15\sim 30^\circ$ 영역에서 관찰할 수 있다.^{30,31} Figure 3에서 볼 수 있는 바와 같이,

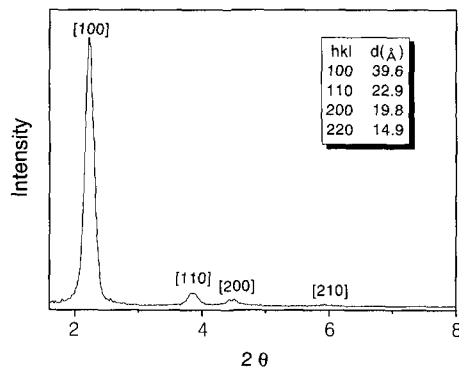


Figure 2. X-ray diffraction pattern of MCM-41.

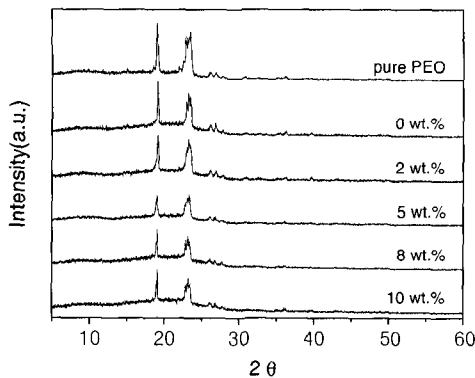


Figure 3. Wide angle X-ray diffraction patterns of pure PEO and $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4$ with MCM-41 of different weight ratios.

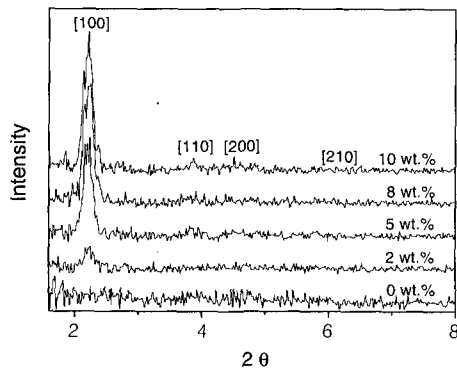


Figure 4. Small angle X-ray diffraction patterns of $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4$ with MCM-41 of different weight ratios.

LiClO_4 와 MCM-41의 첨가에 따라 결정화 영역의 피크 intensity의 감소를 관찰할 수 있으며, 5와 8 wt% MCM-41에서 가장 큰 intensity의 감소, 즉 결정화도의 감소를 관찰할 수 있었다.

이러한 PEO의 결정화 영역의 변화에 MCM-41이 미치는 영향을 살펴보기 위해 MCM-41의 특유 피크가 나타나는 2θ 의 $1.5\sim 8.0^\circ$ 영역에서 SAXS를 측정하였다. 그 결과 Figure 4에서 볼 수 있는 바와 같이, MCM-41을 PEO에 첨가함에 따라 MCM-41의 특유 피크를 관찰할 수 있었으며 MCM-41의 첨가량이 증가함에 따라 MCM-41의 특유 피크의 intensity가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 SPE 내에서의 MCM-41의 특유 피크들은 Figure 2의 순수 MCM-41의 피크와 비교하여 볼 때, Figure 4에서 MCM-41을 $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질에 첨가함에 따라 [100] 면 피크의 intensity가 감소된 것을 확인할 수 있었다. 또한, $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질에 MCM-41을 2 wt% 첨가한 경우는 MCM-41의 [110] 면과 [200] 면의 피크의 구분이 불투명하나, MCM-41의 첨가량이 증가할수록 [110] 면과 [200] 면의 각각의 피크 intensity가 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 MCM-41의 첨가에 따른 SPE의 SAXS 결과를 통하여, SPE에서의 본래 MCM-41이 가지고 있던 구조의 변화는 거의 일어나지 않으며, MCM-41의 잘 배열된 SiO_2 channel들 사이로 $(\text{PEO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질이 삽입된 것으로 판단된다.

또한, DSC 결과를 통하여 SPE의 결정화도 변화를 관찰할 수 있었다. 즉, Figure 5는 LiClO_4 와 MCM-41의 첨가에 따른 SPE의 용융점 변화를 나타낸 것이며, 이러한 용융점의 변화는 곧 PEO의 결정화 영역의 감소를 의미한다. PEO의 결정화 영역의 감소는 결정화도(χ)를 통해 확인할 수 있으며 다음과 같이 계산된다.

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (2)$$

여기서, PEO의 ΔH_f^0 와 T_m 은 각각 189 J/g 과 65°C 이며 LiClO_4 와 MCM-41의 첨가에 따른 ΔH_f 는 DSC 측정을 통해 구하였다. 이는 Table 1에 나타난 바와 같이, MCM-41의 함량에 따른 PEO의 결정화도의 변화는 8 wt% MCM-41을 첨가한 경우 가장 큰 감소를 보였으며, 이러한 결정화도의 변화는 XRD의 결과와도 일치하는 것으로 MCM-41을 첨가함에 따라 intensity의 감소, 즉 결정화도의 감소를 확인할 수 있었다. 이는 메조포러스한 구조를 가진 MCM-41의 첨가가

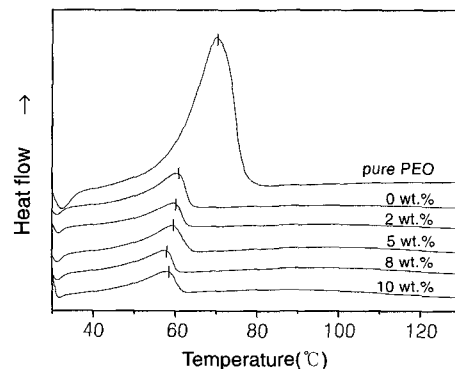


Figure 5. DSC curves of $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4$ with MCM-41 of different weight ratios.

PEO의 결정화도 성장에 영향을 미치기 때문에 판단된다.

3.3 SPE의 표면 모폴로지

SPE의 표면 모폴로지 변화를 Figure 6을 통해 관찰할 수 있었다. 준결정성(semi-crystalline) 고분자인 PEO는 결정영역의 존재로 거친 표면, 즉 여러 개의 판상이 서로 연결된 것과 같은 형태를 가지며, 이에 리튬염인 LiClO_4 를 첨가함에 따라 울퉁불퉁한 상태에서 매끄러운 형태로, 즉 여러 개의 판상의 경계가 허물어지는 상태로 PEO의 표면 모폴로지가 균일하게(homogeneous) 변화함을 관찰할 수 있었다. 이는 리튬염을 첨가함으로 인해 PEO의 결정성 영역이 감소하기 때문으로 판단된다. 이러한 $\text{P}(\text{EO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질의 표면 모폴로지 변화는 $\text{P}(\text{EO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질에 MCM-41 첨가함에 따라 더욱 뚜렷이 관찰할 수 있었다. 즉, $\text{P}(\text{EO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질 매트릭스에 MCM-41이 분산됨에 따라, PEO의 결정성 영역이 감소하며 MCM-41의 첨가량이 증가함에 따라 기존의 PEO가 가지고 있던 판상의 경계의 구분이 모호해짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 8 wt%의 MCM-41을 첨가하였을 경우 가장 뚜렷이 관찰할 수 있었으며, 10 wt% MCM-41

을 첨가한 경우는 허물어졌던 판상의 경계가 다시 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 XRD 및 DSC의 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 결정성 영역의 변화에 따른 것으로 판단된다.

3.4 SPE의 이온전도도

본 실험에서 제조한 SPE의 이온전도도의 변화는 Figures 7과 8을 통해서 확인할 수 있었다. 벌크상의 저항(R_b)은 1% 이하의 오차범위에서 주파수와 감응하여 나타나며, 임피던스 그래프인 Figure 7에서 볼 수 있는 바와 같이 R_b 는 MCM-41의 양이 증가함에 따라 감소하고, 8 wt%로 증가하였을 때 가장 큰 감소를 보이나 MCM-41의 첨가량이 10 wt%일 때 다시 증가하는 경향을 보였다. 이러한 R_b 의 변화는 충전제인 MCM-41이 PEO 세그먼트와의 결합과 그로 인한 고분자 사슬간의 결합성의 감소 등과 같은 전반적인 고분자의 구조에 영향을 미쳐 SPE의 결정화도가 감소하였기 때문으로 판단된다.

충전제의 첨가에 따른 이온전도도의 증가된 현상을 Figure 8에서 확인할 수 있었다. 또한, 충전제의 첨가량이 8 wt% 이상으로 증가함에 따라 이온전도도가 감소되는 것을 관찰할 수 있었다. 충전제의 첨가에 따른 SPE의 이온전도도는 충전제의 첨가량과 비례하여 선형적으로 증가하지 않으며, SPE의 전기화학적 특성은 충전제의 상(phase)과 표면특성에 의존한다고 알려져 있다.^{32,33} Z. Wen 등은 충전제로 LiAlO_3 를 사용하여 SPE의 전기화학적 특성을 관찰한 결과, 충전제의 표면특성에 따른 이온전도도의 변화는 $\alpha\text{-LiAlO}_3$ 의 경우 $\gamma\text{-LiAlO}_3$ 보다 넓은 비표면적으로 인해 높은 이온전도도를 가짐을 확인하였다.³³ 또한, 충전제의 상(phase)과 이온전도도와의 관계는 10 wt% 이하의 충전제를 첨가하였을 경우 충전제와 고분자간의 상호작용이 활발하여 이온전도도의 증가를 관찰할 수 있으나, 충전제의 첨가량이 10 wt% 이상인 경우는 충전제의 비전도성 상(phase)의 성

Table 1. Crystallinity(χ) and Melting Temperature(T_m) of $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4/\text{MCM-41}$ Composite Polymer Electrolytes

MCM-41 (wt%)	Si/Li	Melting temperature, T_m (°C)	Crystallinity, χ (%)
0	-	59.82	43.4
2	0.16	59.32	32.9
5	0.40	58.24	32.1
8	0.66	56.82	26.3
10	0.85	56.98	28.3

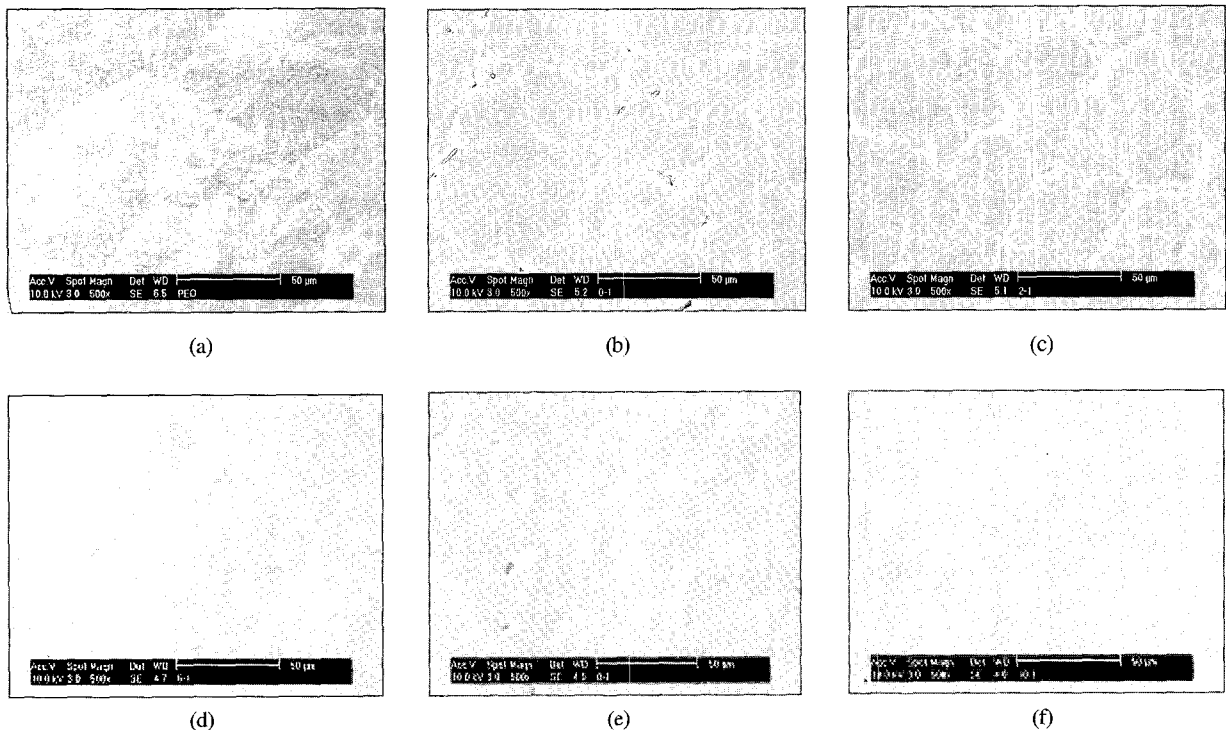


Figure 6. SEM photographs of (a) pure PEO, (b) 0, (c) 2, (d) 5, (e) 8, and (f) 10 wt% of MCM-41 in $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4$ polymer electrolytes.

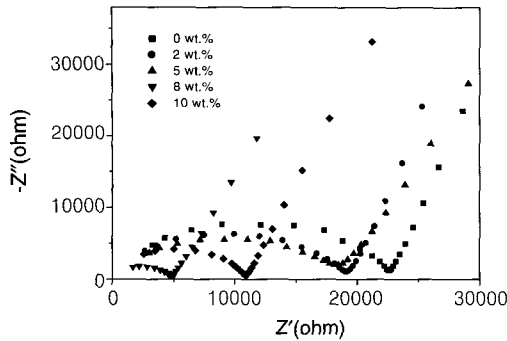


Figure 7. Complex impedance plots of $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4/\text{MCM-41}$ polymer electrolytes system at room temperature.

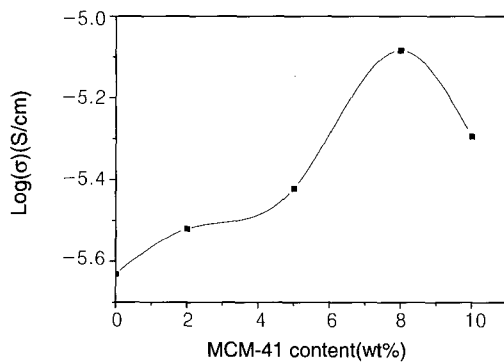


Figure 8. Dependence of conductivity on MCM-41 content in $\text{PEO}_{16}\text{LiClO}_4/\text{MCM-41}$ polymer electrolytes system at room temperature.

장으로 인해 이온 운반율이 감소된다는 연구결과를 발표하였다. 이러한 결과와 마찬가지로, 본 실험에서 8 wt% 이상에서 이온전도도의 감소를 관찰할 수 있었다. 이는 충전제의 첨가량이 8 wt% 이하인 경우 충전제와 고분자간의 상호작용이 활발하여 이온전도도가 향상되나, 충전제의 양이 과량인 경우에 비전도성 상(phase)의 성장으로 리튬 이온에 대한 희석효과의 상승 및 리튬 이온의 운반율을 저하시켜 결과적으로 이온전도도의 감소를 야기시키기 때문으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 MCM-41의 합성 및 MCM-41을 충전제로 사용한 SPE를 제조하여 MCM-41의 첨가에 따른 $\text{P}(\text{EO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질의 결정화도와 이온전도도의 변화를 살펴보았다. 그 결과, XRD를 통하여 $\text{P}(\text{EO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질에 충전제로 사용된 MCM-41의 구조적인 변화가 거의 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 충전제인 MCM-41을 첨가함에 따라 SPE의 결정화도가 감소하는 것을 DSC와 XRD를 통하여 확인할 수 있었다. 이는 MCM-41의 잘 배열된 SiO_2 channel들 사이로 $\text{P}(\text{EO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질이 삽입됨에 따라, 즉 MCM-41과 PEO 세그먼트와 결합하여 PEO 사슬간의 결합성이 감소되며, 이로 인해 고분자의 결정화도가 감소된 것으로 판단된다. 그러나 이러한 SPE의 결정화도 감소는 MCM-41이 지배적인 영향을 미치는 것이 아니라, SiO_2 channel의 안과 밖으로 PEO와 Li 이온이 삽입 또는 침투됨에 따른 영향도 존재함을 확인할 수 있었다. 또한, $\text{P}(\text{EO})_{16}\text{LiClO}_4$ 전해질의 이온전도도는 MCM-41의 첨가량 증가와 비례하여 증가하지

않고, SPE의 결정화도 및 MCM-41의 첨가량이 증가함에 따른 비전도성 상의 성장과 관련하여 리튬 이온의 운반을 저하와 희석효과의 상승과 관련된 것으로 판단된다.

참고문헌

1. K. K. Chawla, *Composite Materials, Science and Engineering*, Springer, New York, 1987.
2. R. Riberiro, G. G. Silva, and N. D. S. Mohallem, *Electrochim. Acta*, **46**, 1679 (2001).
3. S. J. Park and B. R. Jun, *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 204 (2005).
4. S. J. Parkzzv, T. J. Ma, and D. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **252**, 249 (2002).
5. J. R. M. Callum, *Polymer Electrolyte Reviews*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
6. J. R. Owen, A. L. Lasker, and S. Chandra, *Superionic Solids and Solid State Electrolytes*, Academic Press, New York, 1989.
7. B. Scrosati, *Application of Electroactive Polymer*, Chapman & Hall, London, 1993.
8. M. M. Doeff, P. Georen, J. Qiao, J. Kerr, and L. C. D. Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2024 (1999).
9. M. J. Reddy and P. Chu, *J. Power Sources*, **109**, 340 (2002).
10. F. Croce and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **43**, 43 (1993).
11. C. J. Leo, G. V. S. Rao, and B. V. R. Chowdari, *Solid State Ionics*, **148**, 159 (2002).
12. G. B. Appetecchi, F. Croce, M. Mastrogostino, B. Scrosati, F. Soavi, and F. Zanelli, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4133 (1998).
13. J. Bujdak, E. Hackett, and E. P. Giannidis, *Chem. Mater.*, **12**, 2168 (2000).
14. O. Dag, A. Varma, G. A. Ozin, and C. T. Kresge, *J. Mater. Chem.*, **9**, 1475 (1999).
15. G. B. Appetecchi, S. Scaccia, and S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4448 (2000).
16. V. D. Noto, M. Fauri, M. Vittadello, S. Lavina, and S. Biscazzo, *Electrochim. Acta*, **46**, 1587 (2001).
17. H. S. Lee, X. Q. Yang, J. McBreen, Z. S. Xu, T. A. Skotheim, and Y. Okamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 886 (1994).
18. P. P. Prossini, T. Fujieda, S. Passerini, M. Shikano, and T. Sakai, *Electrochem. Commun.*, **2**, 44 (2000).
19. M. M. E. Jacob and A. K. Arof, *Electrochim. Acta*, **45**, 1701 (2000).
20. F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, and R. Caminiti, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10632 (1999).
21. D. Golodnitsky and E. Peled, *Electrochim. Acta*, **45**, 1431 (2000).
22. E. Strauss, D. Golodnitsky, G. Ardel, and E. Peled, *Electrochim. Acta*, **43**, 1315 (1998).
23. Y. Dai, Y. Wang, S. G. Greenbaum, S. A. Bajue, D. Golodnitsky, G. Ardel, E. Strauss, and E. Peled, *Electrochim. Acta*, **43**, 1557 (1998).
24. D. Golodnitsky, G. Ardel, E. Strauss, E. Peled, Y. Lareah, and Y. Rosenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3484 (1997).
25. G. B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **45**, 1481 (2000).
26. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
27. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
28. P. Decyk, M. Trejda, and M. Ziolk, *C. R. Chimie.*, **8**, 635 (2005).
29. J. M. Kim, J. H. Kwak, S. N. Jun, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **199**, 16742 (1995).
30. T. Srekanth, M. J. Reddy, S. Subramanyam, and U. V. Subba Rao, *Mater. Sci. Eng.*, **B 64**, 107 (1999).
31. M. J. Reddy and P. P. Chu, *Electrochim. Acta*, **47**, 1189 (2002).
32. F. Croce, L. Persi, B. Scrosati, F. S. Fiory, E. Plichta, and M. A. Hendrickson, *Electrochim. Acta*, **46**, 2457 (2001).
33. Z. Wen, T. Itoh, M. Ikeda, N. Hirata, M. Kubo, and O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **90**, 20 (2000).