

PVDF계 고분자 전해질의 전기화학적 특성과 Dual Ion 전지 응용

논문
12-4-8

Application and Electrochemical Properties of PVDF based Polymer Electrolyte for Dual Ion battery

김종욱*, 송희웅*, 구할본*

(Jong-Uk Kim*, Hee-Woong Song*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

The purpose of this study is to research and develop solid polymer electrolyte(SPE) for Li secondary battery. This paper describes temperature dependence of conductivity, impedance spectroscopy, electrochemical properties of PVDF electrolytes as a function of a mixed ratio. Polyvinylidene(PVDF) based polymer electrolyte films were prepared by thermal gellification method of preweighed PVDF, plasticizer and Li salt. The conductivity of PVDF electrolytes was 10^{-3} S/cm. 25PVDFPC₁₀EC₁₀LiClO₄ electrolyte shows better conductivity of the others. 25PVDFPC₁₀EC₁₀LiClO₄ electrolyte remains stable up to 4.7V vs. Li/Li'. Steady state current method and ac impedance were used for the determination of transference numbers in PVDFD electrolyte film. The transference number of 25PVDFPC₁₀EC₁₀LiClO₄ electrolyte is 0.58. A new type of dual ion battery using PPy and carbon composite film was shown good propeties.

Key Words(중요용어) : Polymer electrolyte(고분자전해질), Conductivity(전도도), Transference number(이온수율), Polypyrrole(폴리피롤), Dual ion battery(듀얼이온전지)

1. 서 론

최근들어 비디오 캠코더, 셀룰러폰 등의 휴대용 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화 추세에 따라 이들 전자기기의 전원으로 사용되는 2차 전지도, 에너지 밀도가 높은 고성능 2차 전지가 유연성을 가진 박막형으로 요구되고 있으며, 또 환경오염 문제가 없는 무공해 전지 개발의 필요성과 중요성이 대두되고 있다. 특히 유연성을 가진 고체전지는 차세대 첨단제품인 note-book 컴퓨터, PCS 및 smart card용 memory back-up용 전지로 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 고분자 전해질을 사용한 dual-ion 고체전지(dual-ion all-solid-state

rechargeable battery)는 박막형으로서 적층에 의한 고전압, 대용량의 전지개발이 용이하여 향후 전력저장용 전원 및 전기자동차용 전원으로 개발이 가능하다[1~2].

고분자 전해질에 사용되는 이온 전도성 고분자는 1973년 B. E. Fenton[3]이 처음으로 발견 하였으며, 1975년 영국의 P. V. Wright[4]가 poly(ethylene oxide) 고분자의 알카리 금속염 복합체가 고분자의 자체 운동에 의해 리튬이온의 이동이 가능해서 상온에서, 이온 전도도가 10^{-7} S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 바 있다. 그러나 그 당시에는 고체 고분자 전해질의 기술적 중요성을 인정받지 못했으며, 1978년 프랑스의 M. B. Armand가 Li, Na, K 염과 poly(ethylene oxide)의 복합체가 40℃~50℃ 에서 10^{-5} S/cm의 이온 전도도를 갖는다는 것을 발견하고, 고체 상태 Li 전지와 전기 화학적 장치에의 응용에 관해서 제안한 이후에 무용매 고분자 전해질(solvent free polymer electrolyte)은 고에너지 밀도의 고체전

* : 전남대학교 전기공학과 및 RRC

(광주시 북구 용봉동 300, Fax : 062-530-0077

E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)

1999년 1월 16일 접수, 1999년 3월 26일 심사완료

지 뿐만 아니라, 이온센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기 화학적 장치 등의 응용연구가 진행되고 있다[5~6].

본 연구에서는 고에너지밀도 dual-ion 고체전지를 개발하기 위하여 poly(vinylidene fluoride) [PVDF] 공중합체에 LiClO_4 및 가소제로 propylene carbonate(PC)와 ethylene carbonate(EC) 등을 혼합하여 고분자 전해질을 제조하고 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 이온 수율 및 임피던스 특성을 조사한후에 도전성 고분자인 polypyrrole(PPy)를 합성하고 carbon composite를 제조하여 PPy/carbon cell의 충방전 특성을 조사하여 고분자 전해질을 사용한 dual-ion 고체전지의 응용 가능성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 고분자 전해질은 고분자 polyvinylidene-hexafluoropropylene (kynar 2801)를 propylene carbonate(PC), ethylene carbonate(EC) 및 LiClO_4 혼합용액인 $\text{PC}_{10}\text{EC}_{10}\text{LiClO}_4$ 에 20, 25, 29, 33 wt%로 첨가하여 1시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 120℃에서 15분 정도 열처리하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 제조된 시료의 두께는 약 200 μm 이었다. 이 고분자 전해질 필름을 2cm×2cm의 cell로 구성하여 이온 전도도, 전기 화학적 안정성, 정상 상태 전류와 Li^+ 이온 수율, cell의 시간 경과에 따른 임피던스 특성 및 충방전 특성실험에 사용하였다.

고분자 전해질의 이온 전도도와 Li 전극과의 계면 특성을 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 이온 전도도의 측정은 스테인리스 스틸(SUS) 전극을 사용한 blocking electrode cell을 사용하였으며, Li 전극과의 계면특성의 연구는 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 사용하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz~10mHz로 변화시켰다. 본 실험에서 제조한 고분자 전해질의 이온 전도도는 각각의 온도 25℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃에서 30분간 유지후 상기의 방법에 따라 임피던스를 측정하여 얻어진 임피던스 값을, 고분자 전해질의 두께와 면적으로부터 이온전도도를 계산하였다. 또한, 고분자 전해

질과 Li 전극과의 접촉시 계면에서 부동태층 성장 등의 화학적 안정성은 고분자 전해질로 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀로 Li 전극을 사용한 non-blocking electrode cell을 구성하여 상온에서 cell 구성후 0h, 20h, 30h, 50h이 지난 후에 상기에서 기술한 임피던스 측정방법으로 시간에 따른 임피던스의 변화를 측정하였다.

고분자 전해질의 전위차를 알아 보기 위해 SUS 전극을 작업 전극으로 하고 Li 전극을 상대 전극 및 기준 전극으로 하여 전극 면적 2cm²(2cm×1cm)의 cell을 구성하였다. 이 구성된 cell로 6V 까지 1mV/sec로 linear sweep voltammetry를 행하였다. 또한 Li/SPE/Li의 cell을 구성하여 상온에서 30분간 유지후, 직류 전압을 0.01V 및 0.10V로 인가하여 초기 및 정상상태 전류를 측정하였다. 여기에 초기 및 정상상태 임피던스를 측정하여 고분자 전해질의 Li^+ 이온수율을 구하였다.

부극 활물질로 carbon fiber(KCF3000, Petoca) 분말에 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질을 혼합하여 필름으로 제조하였다. Carbon을 60 wt%로 고분자 전해질을 40 wt%로 혼합한 후에 지름이 5mm인 Zirconia ball로써 균일하게 섞었다. 이 용액을 Cu foil에 doctor blade casting하여 120℃에서 15분간 열처리하여 두께 30 μm 의 필름으로 제조하였다. 제조된 carbon composite 필름을 2cm²(2cm×1cm)의 크기로 잘라 압착하여 부극으로 사용하였으며, 정극은 화학중합하여 얻어진 PPy를 50℃로 10시간 진공건조후 테프론을 5wt% 혼합하고 Ni mesh에 200kg/cm²으로 압착하여 사용하였다. 고분자 전해질로는 가소제가 첨가된 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀를 사용하여 PPy/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/carbon cell을 구성하고, 양면을 슬라이드 글래스로 압착한 후 상온에서 0.3mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압을 3.6V로 하고 하한 전압을 2.0V로 하여 충방전을 행하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

PVDF 고분자 전해질과 SUS전극에 의한 blocking electrode cell의 온도에 따른 임피던스 스펙트럼을 그림 1에 나타냈다. 그림에서 보듯이 주파수를 2MHz~100mHz로 하였을 경우에 고분자 전해질의 캐패시턴스 성분이 보이지 않고 직선만이 보였다. $\text{LiClO}_4\text{PC}_{10}\text{EC}_{10}$ 에 PVDF를

20wt% 첨가하여 120℃에서 15분간 열처리하여 제조한 20PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질은 상온에서 7.59Ω 이었으며 온도가 증가할수록 서서히 저항치가 감소하였다. 상온에서 20PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질의 이온 전도도를 계산하면 1.5×10⁻³ S/cm정도이다.

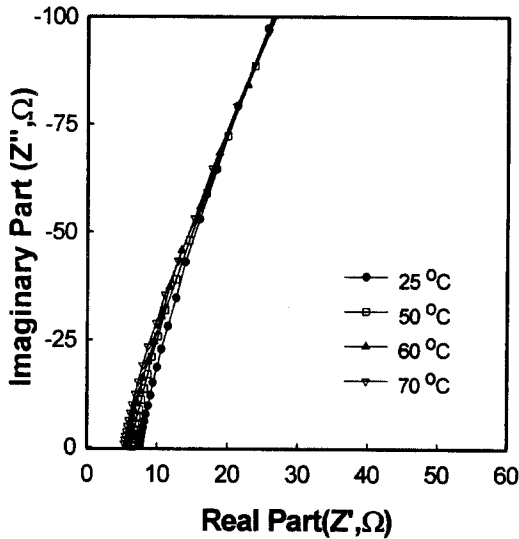


그림 1. SUS/20PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/SUS cell의 온도변화에 따른 임피던스 스펙트럼.
Fig. 1. Impedance spectra of SUS/20PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/SUS cell as a function of temperature.

그림 2는 LiClO₄PC₁₀EC₁₀에 PVDF를 20, 25, 29 및 33wt%의 혼합비로 제조한 고분자 전해질에 대한 이온 전도도의 온도 의존성을 나타낸 것이다. PVDF를 20wt% 첨가하여 제조한 20PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질보다는 PVDF를 25wt% 첨가하여 제조한 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질이 상온에서 2.3×10⁻³ S/cm의 높은 전도도를 보였으며 PVDF를 29wt% 첨가한 29PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질도 비슷한 이온전도도 값을 나타냈다. 그러나 PVDF를 33wt% 첨가한 33PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질은 상온에서 이온 전도도가 1.6×10⁻³ S/cm로 낮아지는 경향을 보였다. 전반적으로 온도의 증가에 따라 낮은 변화폭으

로 이온전도도가 상승하였으나 33PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀인 경우 50℃에서 29PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀과 비슷한 3.8×10⁻³ S/cm의 값을 나타냈다. 이는 온도 상승에 따라 고분자인 PVDF가 PC에 용해됨으로 인하여 고분자 전해질내 이온의 이동도가 증가하여 이온전도도가 상승하는 것으로 판단된다. 특히, PVDF를 20wt% 첨가한 20PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀인 경우 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀에 비해 고분자 양이 적어 LiClO₄PC₁₀EC₁₀이 고분자 전해질 필름 표면에 흘러 나와있음을 육안으로 확인하였다. PVDF를 25wt% 첨가하여 제조한 25PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질이 가장 좋은 이온전도도 특성을 보였다.

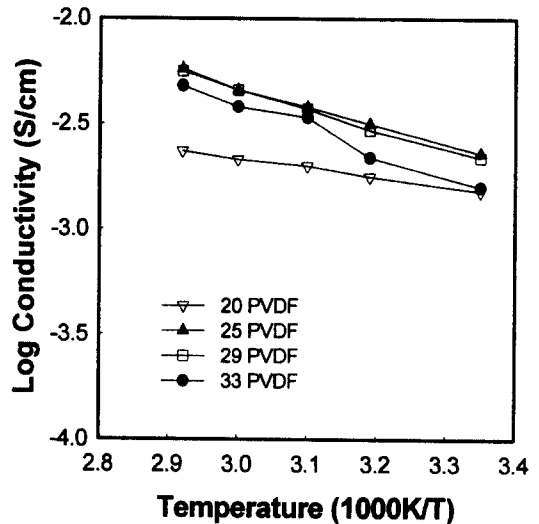


그림 2. PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질의 PVDF 혼합량에 따른 이온 전도 특성.
Fig. 2. Temperature dependence of conductivity of PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ as a function of PVDF addition ratio.

고분자 전해질을 고체전지에 사용하기 위하여는 4V까지의 전압에서 전지의 산화, 환원반응에 의해 열화되지 않고 전기 화학적으로 안정성이 있어야 한다. 이러한 전기 화학적 안정성을 측정하기 위하여 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 고분자 전해질을 사용하여 (-)Li/SPE/SUS(+) cell을 구성한 후에

6V까지 전압을 1mV/sec의 scan rate로 상승시키면서 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 4.7V 부근에서 미소 전류의 증가 현상을 보인후에 5.2V이상에서 급격한 전류가 흐르기 시작하여 5.8V 이후는 다소 감소하는 현상을 보였으며 측정후 고분자 전해질이 갈색으로 변색되었다. 이것은 열화현상이 일어남을 시사하는것으로 생각된다. 또한 측정 전류에서 X축에 수직인 성분을 연장하여 교차점으로부터 얻어진 SPE의 분해전압은 5V 이상이다.

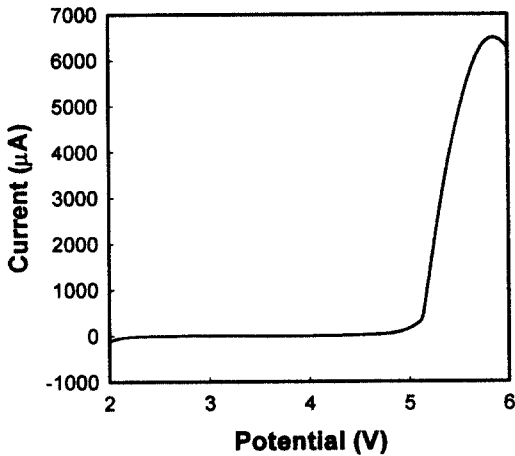


그림 3. Li/SPE/SUS cell의 전기화학적 안정성.
Fig. 3. Linear sweep voltammogram Li/SPE/SUS cell at 25°C(scan rate : 1mV/s).

PVDF에 리튬염 및 가소제가 첨가된 25PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름을 Li 전극의 non-blocking 전극 cell로 구성하고 0.01V 및 0.10V로 potentiostate polarization 하여 정상상태 전류를 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. 전반적으로 일정 직류 전압을 계속 인가하였을 때 시간 경과에 따라 전류가 감소하다가 일정한 평형 상태를 유지하였다. 이는 Li 전극이 Li⁺ 이온에 대해 non-blocking 전극이지만 음이온에 대해서는 blocking 전극의 역할을 하게 되어 분극에 기인하여 발생하는 전류의 감소는 주로 음이온들에 의한 것으로 판단된다. 인가전압이 0.01V인 경우 초기 전류값은 29µA이었으며 정상상태 전류치는 26µA이

었다. 인가전압이 높아진 100mV인 경우 다소 정상상태 전류치가 크게 나타났다. 25PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름에 100mV를 인가하였을 경우 초기 전류는 310µA이었고 60분이 지난 후의 정상상태 전류값은 251µA이었다. Potentiostatic polarization에 의하여 정상상태 전류를 측정하고 임피던스 측정에 의해 Li⁺ 이온의 이온 수율[7]를 식 (1)에서 같이 구할 수 있다.

$$t_{+} = \frac{I'(\Delta V - I''Re^{\circ})}{I''(\Delta V - I''Re^{\circ})} \quad (1)$$

V는 cell 인가 전압, I'와 I''는 초기 및 정상상태 전류이며, Re^o와 Re'는 각각 초기 및 정상상태의 리튬 계면에 형성되는 passivation 층의 저항이다.

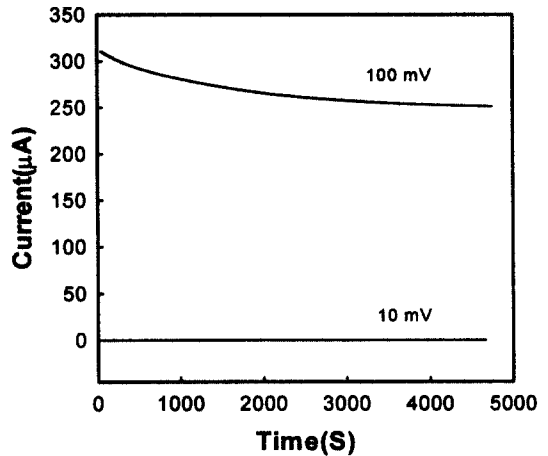


그림 4. Li/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell의 시간경과에 따른 분극 전류 변화.
Fig. 4. Result of potentiostatic of Li/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell as a function of applied voltage.

그림 5는 Li/25PVDF₄LiClO₄PC₅EC₅/Li cell에 100mV를 인가하였을 경우 초기 및 정상상태시의 cell 임피던스를 나타낸 것이다. 고분자 전해질 필름의 초기 및 정상상태시의 전류값과 passivation 층 저항을 구하여 식(1)에 의해 계산한 결과를 그림 6에 나타냈다. 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름의 Li⁺ 이온 수율은 0.58 이었으

며 PVDF를 29 및 33 wt% 첨가한 29 PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀ 및 33PVDFLiClO₄ PC₁₀EC₁₀ 전해질도 비슷한 값을 보였다. Li⁺ 이온 수율은 고분자의 첨가량의 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었으며 PEO/PVDF 전해질[8]에서 나타난 0.3 보다 더 우수한 Li⁺ 이온 수율을 보였다. 이러한 결과로써 25PVDFLiClO₄PC₁₀ EC₁₀ 전해질의 음이온인 ClO₄⁻ 이온 수율이 0.42임을 알 수가 있고 Li⁺ 이온과 ClO₄⁻ 이온을 사용한 dual ion 고체전지용 고분자 전해질로 사용 가능하리라 판단된다.

그림 7은 상온에서 Li/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell의 시간 경과에 따른 임피던스 변화를 개로전압(open circuit voltage[OCV]) 상태에서 측정한 결과이다. 고주파 영역인 50KHz에서 real 임피던스 축과 만나는 점이 25PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름의 저항값은 15Ω이었다. 반원의 크기는 리튬 전극과 고분자 전해질간의 계면에서의 저항 성분을 나타낸다. 그림 7에서 보듯이 cell 구성 후 측정된 cell 저항은 217Ω 정도였으며 고분자 전해질과 Li 전극과의 계면 저항이 고분자 전해질의 저항보다 상대적으로 크며 이러한 저항 증가는 바로 Li 계면에서의 passivation layer의 성장에 따른 cell 저항 증가로 판단된다. Cell 구성 후 20시간 경과시 계면 저항성분

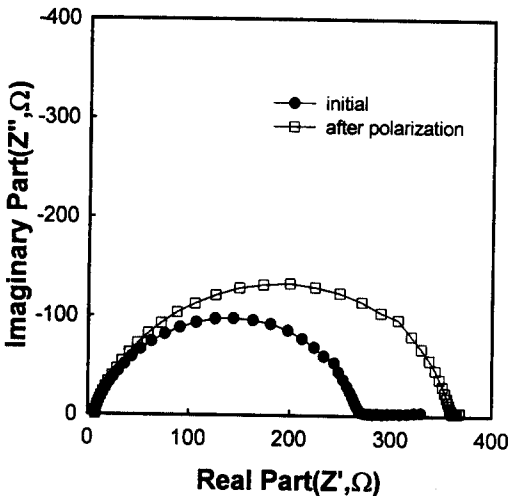


그림 5. Li/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell의 분극 전후 임피던스 스펙트럼.
Fig. 5. Impedance spectra of Li/25PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell as a function of polarization.

이 260Ω으로 증가하였으나 30시간 경과시는 263 Ω으로 미소한 증가를 보였고 50시간 경과시는 267Ω으로 증가폭이 둔화되었다. 즉, Li 전극과 접촉시 cell 저항은 초기에 크게 증가하였으며 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 성장하는 passivation layer의 형성에 기인하는 것으로 생각되며 20시간 후에 거의 안정화되었다.

전해질로 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀를 사용하고 중합한 PPy를 정극으로 사용한 PPy/SPE/Li cell을 상한전압을 4.3V로 하고 하한전압을 2.2V로 하여 1mV/sec의 주사속도로 cyclic voltammetry(CV)를 행한 결과를 그림 8에 나타내었다. PPy에 ClO₄⁻ 음이온이 도핑될 때 전류가 서서히 증가하였다. 3.4V 및 3.9V 영역에선 산화피크가 나타났으며 3.9V 이후에서는 산화전류치가 증가하였다. ClO₄⁻ 음이온이 undoping되는 환원시 3.6V 영역에서 환원피크가 보였고 3.4V 이후 서서히 환원전류치가 증가하였다.

그림 9는 PPy 정극과 carbon fiber 부극을 사용해서 구성한 PPy/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/carbon cell을 0.3mA/cm²의 전류밀도로 상한전압을 3.6V로, 하한전압을 2.0V로 행한 시간에 따른 충방전 곡선을 나타낸 것이다. Cell 충전시 PPy 정극내로는 고분자 전해질의 ClO₄⁻ 음이온

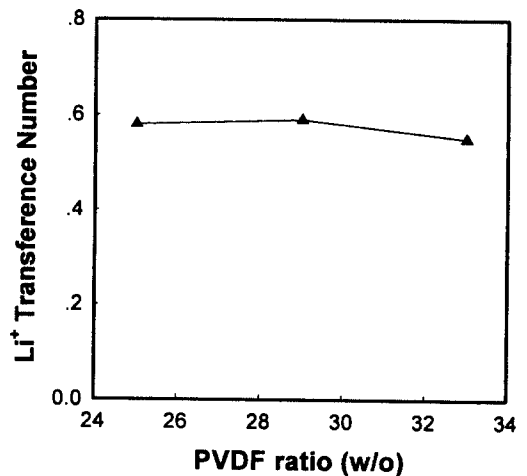


그림 6. PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질의 PVDF 첨가량에 따른 Li⁺ 이온 수율.
Fig. 6. Li⁺ transference number of PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀ as a function of PVDF addition ratio.

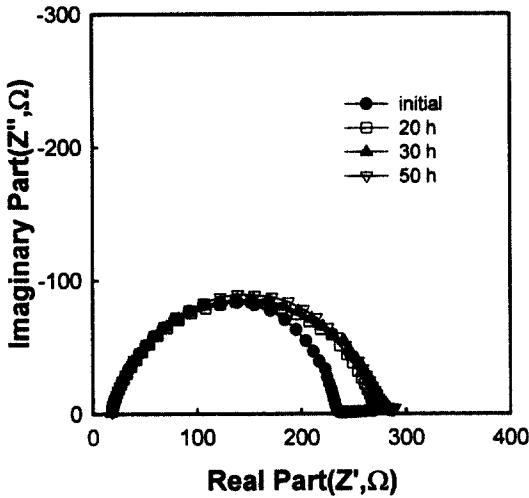


그림 7. Li/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell의 시간 경과에 따른 임피던스 스펙트럼.
Fig. 7. Impedance spectra of Li/25PVDF LiClO₄PC₁₀EC₁₀/Li cell as a function of a time at 25°C.

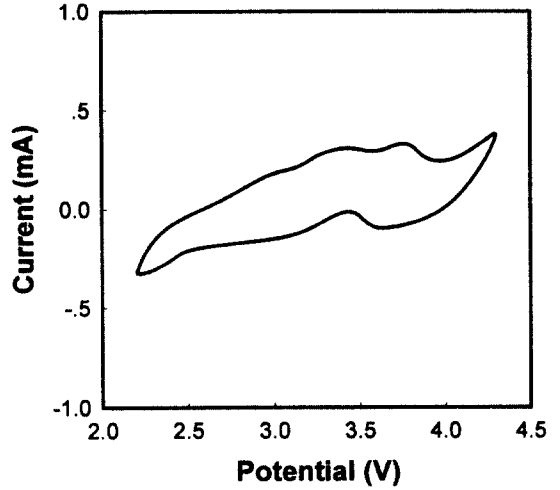
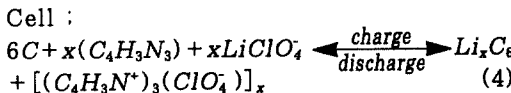
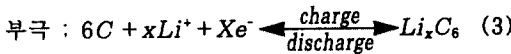
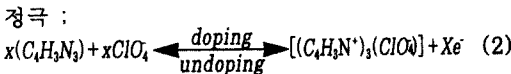


그림 8. PPY/SPE/Li cell의 순환전위전류 곡선.
Fig. 8. Cyclic voltammogram of PPY/SPE/Li cell.

이 doping되며 carbon 부극으로는 고분자 전해질의 Li⁺ 양이온이 intercalation 되어진다[9]. cell 방전시는 PPy 정극내에서 ClO₄⁻ 음이온이 undoping되며 carbon 부극에서는 Li⁺ 양이온이 deintercalation을 하게 된다. 결국, PPy를 정극으로 하고 carbon을 부극으로 구성한 dual-ion 전지는 충방전 과정시 PPy 정극내로 음이온이 doping/undoping되는 반응과 carbon 부극내로 Li⁺ 이온이 intercalation/deintercalation되는 반응이 동시에 일어난다. 첫 번째 방전시 방전 용량은 PPy 활물질당 53mAh/g이었으며 Ah 효율은 80% 이었다. 결국 고분자 전해질 내에 이동되는 음이온과 양이온을전하 축적에 기여하게 하는



그림 9. PPY/SPE/carbon cell의 충방전 특성.
Fig. 9. Charge/discharge characteristics of PPY/SPE/carbon cell.



dual ion 형태의 고체전지가 가능하며 이로써 본 연구에서 제조한 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름과 PPy 및 carbon 전극을 이용하여 dual ion 고체전지에 활용가능함을 확인하였고 향후에 전극의 최적화 연구가 수행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서 제조한 PVDF계 고분자 전해질의 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 이온 수율 및 리튬 전극 계면 등의 특성을 연구한 결과 PVDF를 20, 29 및 33wt% 첨가하여 제조한 고분자 전해질 보다는 PVDF를 25wt% 첨가하여 제조한 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질이 상온에서 2.3 × 10⁻³ S/cm의 가장 높은 전도도를 보였다.

PVDF계 고분자 전해질이 4.7V 까지는 전기 화학적으로 안정하며 고전압의 고체전지에 사용이 가능하다고 판단되며 25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀ 전해질 필름의 Li⁺ 이온 수율은 0.58로 우수하였다.

고분자 전해질과 Li 전극과의 계면 저항이 고분자 전해질의 저항보다 상대적으로 크며 20시간 경과 후는 267Ω 으로 크게 증가하였다. Li 전극과 접촉시 cell 저항은 수 10시간 동안에 크게 증가하였으며 Li 전극과 고분자 전해질 계면에서 생성하는 passivation layer의 형성에 기인하는 것으로 생각된다.

PPy/25PVDFLiClO₄PC₁₀EC₁₀/carbon cell 충방전시 첫 번째 방전시 방전용량은 PPy 활물질 당 53 mAh/g이었으며 Ah 효율은 80%이었다. 결국 고분자 전해질 내에 이동되는 음이온과 양이온을 전하축적에 기여하게 하는 dual ion 형태의 고체전지의 가능성을 제안 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초 전력공학공동연구소 주관으로 수행되었음(과제번호 : 97-068).

참 고 문 헌

1. K. M. Abraham, "Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development", *Electrochimica Acta*, vol. 38, No. 9, pp. 1233-1248, 1993.
2. K. Murata and K. Takeuch, "Development of

- Solid Polymer Electrolyte and Its Applications", *Yuasa-Jiho*, No. 71, pp. 4-12, 1991.
3. J. R. MacCallum and C. A. Vincent : *Polymer Electrolyte Reviews I*, Elsevier Applied Science, New York, pp. 1-15, 1987.
4. T. Takahashi, "古體 Ionics", *應用 物理*, 49卷 1, 10號., pp. 956-974, 1980.
5. K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient Temperature Rechargeable Polymer electrolyte Batteries", *J. Power Source*, Vol. 43-44, pp. 195-208, 1993.
6. J. U. Kim, B. S. Jin, S. I. Moon, H. B. Gu and M. S. Yun, *Proceeding of summer symposium on the Korea Institute of Electrical Engineers*, Vol. C, pp. 1229-1232, 1994.
7. M. Watanabe, K. Sanui and N. Ogata, "Ionic Conductivity and Mobility in Network Polymers from Poly(propylene oxide) containing Lithium Perchlorate", *J. Appl. Phys.* Vol. 57, pp. 123-128, 1985.
8. Jong-Uk Kim, In-Seong Jeong, Ju-Seung Kim, Gye-Choon Park, Katsumi Yoshino and Hal-Bon Gu, "Electrochemical Properties and Application of PEO/PVDF Electrolytes for All-solid State Lithium Rechargeable Battery", *Proceedings of International Solar Energy Society Solar World Congress*, Vol. 3, pp. 51-59, 1997.
9. S. Panero, E. Spila and B. Scrosati, *J. of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 2, pp. L29-L30, 1996.
10. 김종욱, 성장호, 구할본, 박복기, "고체전지용 Li_xV₃O₈ Composite 정극의 전기화학적 특성", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 11, No. 9, pp. 733-738, 1998.
11. 김종욱, 박계춘, 구할본, "리튬 고체전지용 LiMn₂O₄ Composite Cathode의 충방전 특성", *대한전기학회 하계학술대회논문집*, Vol. D, pp. 1511-1513, 1998.